



**KIINTOAINEEEN OMINAISUUKSIEN JA NÄYTTEENOTON VAIKUTUS PARTIKKELIKOKOANALYYSIN KESKIHAJONTAAN**

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Kemiantekniikan kandidaatintyö

2023

Neea Ahola

Tarkastaja: TkT Teemu Kinnarinen

## TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT Teknis-luonnontieteellinen

Kemiantekniikka

Neea Ahola

### **Kiintoaineen ominaisuuksien ja näytteenoton vaikutus partikkelikokoanalyysin keskihajontaan**

Kemiantekniikan kandidaatintyö

43 sivua, 14 kuvaa, 4 taulukkoa ja 6 liitettä

Tarkastaja: TkT Teemu Kinnarinen

Avainsanat: partikkelikojakauma, laserdiffraktio, näytteenotto

Näytteenotto on merkittävä tekijä teollisuudessa erilaisten massojen ja tuotteiden valmistuksessa ja laadunvalvonnassa. Tämä kemiantekniikan kandidaatintyö pyrkii etsimään parhaat näytteenottotavat kullekin tutkitulle materiaalille. Näyttemateriaaleja ovat erilaiset mineraalit, kalkkikivi ja maissitärkkelys. Työssä verrataan myös materiaalien ominaisuuksien, kuten tiheyden, vaikutusta parhaan näytteenottotavan valintaan. Lisäksi työssä on perehdytty sekä partikkelikokoanalyysiaattorin käyttämiin laskentatapoihin ja menetelmiin, että materiaalien laskeutumisen teoriaan.

Tutkimuksen toteuttamiseen on käytetty Malvernin laitetta Mastersizer 3000. Näytteiden analyysissä hyödynnettiin laitteen hydro EV -moduulia eli näytteet mitattiin dispersanttiin, joka tässä työssä oli vesi. Kaikille kuudelle tutkitulle materiaalille suoritettiin analyysit kolmella näytteenottotavalla. Nämä olivat näytteen suoraan kuivana analysoiminen, lietteeksi sekoittaminen ja sen pipetoiminen analyysilaitteistoon sekä lietenäytteen ottaminen ruiskulla pieneen purkkiin ja siitä pipetillä analyysilaitteistolle saattaminen.

Työn tulosten perusteella havaittiin, että tiheimmille tutkituille partikkeleille, magnetiitille ja hematitiitille, paras näytteenottotapa on lietteeksi sekoittaminen ja lietteen pipetoiminen analyysilaitteistoon. Materiaaleille, joiden tiheys oli alle 2700, paras näytteenottotapa vaihteli ensimmäisen ja kolmannen näytteenottotavan välillä. Näin ollen yhtä tiettyä näytteenottotapaa ei voitu nimetä kaikille vähemmän tiheille näytteille parhaaksi tavaksi. Partikkelikoolla ja parhaalla näytteenottotavalla ei näyttänyt tutkimuksen mukaan olevan selvää korrelaatiota.

## SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

### Roomalaiset

|                   |                            |   |
|-------------------|----------------------------|---|
| $d_p$             | partikkelin halkaisija     | [m]   |
| $F$               | voima                      | $[\frac{\text{kg}\cdot\text{m}}{\text{s}^2}]$ |
| $F_g$             | painovoima                 | $[\frac{\text{kg}\cdot\text{m}}{\text{s}^2}]$ |
| $F_B$             | noste                      | $[\frac{\text{kg}\cdot\text{m}}{\text{s}^2}]$ |
| $F_V$             | vastusvoima                | $[\frac{\text{kg}\cdot\text{m}}{\text{s}^2}]$ |
| $v$               | karakteristinen nopeus     | $[\frac{\text{m}}{\text{s}}]$                 |
| $L$               | karakteristinen pituus     | [m]   |
| $s$               | keskihajonta               |   |
| $w_\infty$        | vapaa laskeutumisnopeus    | $[\frac{\text{m}}{\text{s}}]$                 |
| $x_i$             | mittauspisteen arvo        |   |
| $x_{\text{kesk}}$ | mittauspisteiden keskiarvo |   |

### Kreikkalaiset

|          |                       |   |
|----------|-----------------------|---|
| $\rho$   | nesteen tiheys        | $[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}]$            |
| $\rho_p$ | partikkelin tiheys    | $[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}]$            |
| $\mu$    | nesteen viskositeetti | $[\frac{\text{kg}}{\text{m}\cdot\text{s}}]$ |

## Vakiot

$g$  gravitaatiovakio 9,81  $\left[\frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right]$

## Dimensiottomat luvut

$Re$  Reynoldsin luku

## Alaindeksit

$p$  partikkelin ominaisuus

## Lyhenteet

RSD Suhteellinen keskihajonta

## Sisällysluettelo

Tiivistelmä

Symboli- ja lyhenneluettelo

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | Johdanto.....  | 7  |
|       | KIRJALLISUUSOSA.....                                 | 8  |
| 2     | Partikkelikoon mittaamenetelmät .....                | 8  |
| 2.1   | Laserdiffraktio .....                                | 8  |
| 2.2   | Kuva-analyysit .....                                 | 10 |
| 2.3   | Laskeutumisnopeuteen perustuvat menetelmät .....     | 10 |
| 2.3.1 | Vapaa laskeutuminen .....                            | 11 |
| 2.3.2 | Estynyt laskeutuminen .....                          | 13 |
| 3     | Analyysin teoria.....                                | 14 |
| 3.1   | Malvern Mastersizer 3000 .....                       | 14 |
| 3.1.1 | Fraunhoferin diffraktioteoria .....                  | 14 |
| 3.1.2 | Mien sirontateoria .....                             | 15 |
| 4     | Partikkelin laskeutumisen teoria.....                | 17 |
| 4.1   | Reynoldsin luku .....                                | 17 |
| 4.2   | Stokesin laki.....                                   | 18 |
|       | KOKEELLINEN OSA .....                                | 20 |
| 5     | Materiaalit ja menetelmät .....                      | 20 |
| 5.1   | Kokeessa käytettyjen materiaalien ominaisuudet ..... | 20 |
| 5.2   | Laitteiston asetukset.....                           | 21 |
| 5.3   | Näytteenottotavat .....                              | 21 |
| 5.3.1 | Kuivan näytteen analysointi.....                     | 22 |
| 5.3.2 | Lietenäytteen analysointi suoraan sekoittimesta..... | 22 |
| 5.3.3 | Lietenäytteen analysointi pienen purkin kautta ..... | 23 |
| 6     | Tulokset ja niiden tarkastelu.....                   | 24 |
| 6.1   | Näytteenottotapojen vertailu.....                    | 24 |
| 6.1.1 | Kvartsi.....   | 25 |
| 6.1.2 | Kalkkikivi .....                                     | 26 |
| 6.1.3 | Magneetti.....                                       | 28 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 6.1.4 | Hematiitti .....   | 29 |
| 6.1.5 | Kalsiitti.....   | 31 |
| 6.1.6 | Maissitärkkelys .....  | 33 |
| 6.2   | Kumulatiivisten partikkelikokojen ja tilavuusjakaumien keskiarvojen keskihajonnat..... | 34 |
| 6.3   | Parhaan näytteenottotavan valinta .....  | 36 |
| 7     | Virheen määrittäminen sekä virhelähteet .....  | 38 |
| 7.1   | Laboratoriotyöskentelystä aiheutuvat virheet.....                                      | 38 |
| 7.2   | Laitteiston laskentatavasta aiheutuvat virheet .....                                   | 39 |
| 8     | Johtopäätökset .....   | 40 |
|       | Lähteet .....  | 41 |

## Liitteet

Liite I Kvartsin partikkelikokojakaumat ja kumulatiiviset jakaumat (2 sivua)

Liite II Kalkkikiven partikkelikokojakaumat ja kumulatiiviset jakaumat (2 sivua)

Liite III Magnetiitin partikkelikokojakaumat ja kumulatiiviset jakaumat (2 sivua)

Liite IV Hematiitin partikkelikokojakaumat ja kumulatiiviset jakaumat (2 sivua)

Liite V Kalsiitin partikkelikokojakaumat ja kumulatiiviset jakaumat (2 sivua)

Liite VI Maissitärkkelyksen partikkelikokojakaumat ja kumulatiiviset jakaumat (2 sivua)

# 1 Johdanto

Jauhemaisia ja kiinteitä materiaaleja käytetään monilla teollisuuden aloilla. Esimerkiksi lääke- ja kosmetiikkateollisuudessa sekä metallurgisessa teollisuudessa käytetään laajasti erilaisia jauheita ja kiinteitä materiaaleja. Lääketeollisuus hyödyntää jauhemaisia materiaaleja esimerkiksi lääketabletteja valmistaessaan. Edellä mainittuja aloja yhdistävät samat näytteenottoon liittyvät haasteet. Jotta suurista tuotantomääristä voidaan ottaa edustavia näytteitä, tulee tuntea oikea näytteiden ottotapa. Jos siihen ei riittävästi panosteta, näytteissä olevien partikkelien erilaiset ominaisuudet ja paikallaan pysyminen voivat aiheuttaa virheellisiä tuloksia näytteenotossa (Rhodes 2008).

Materiaalien ominaisuudet ja erityisesti näytteenottotavat vaikuttavat huomattavasti partikkelikokoanalyysillä saataviin tuloksiin. Näytteenotossa on huomioitava monia asioita, sillä pienen näytteen tulee edustaa koko erää tai tuotettavaa massaa (Gupta & Yan 2006). Partikkelien ominaisuuksien ja näytteenottotavan vaikutuksia partikkelikokoanalyysien tuloksiin ja tarkkuuteen ei kuitenkaan tiedetä vielä tarkasti. Näiden tekijöiden tutkiminen on tarpeellista, sillä saatavat partikkelikokojakaumat vaihtelevat paljolti sen mukaan, miten näytteet laskeutuvat analyysin aikana tai luokituvat ennen näytteenottoa. Edustava näyte on edellytys luotettaville ja käyttökelpoisille tuloksille.

Tutkimuksen tavoitteena on sekä selvittää partikkelikokojakaumien muodostumiseen liittyviä seikkoja että tutkia, miten voidaan parhaalla mahdollisella tavalla ottaa kiintoainenäytteitä. Työ pyrkii vastaamaan kysymyksiin: mikä on paras näytteenottotapa sekä miten partikkelien ominaisuudet vaikuttavat näytteenottotavan valintaan. Työ koostuu kahdesta osasta, joilla pyritään vastaamaan tutkimuskysymyksiin.

Kirjallisuusosan tavoite on perehtyä jo olemassa olevaan tietoon, ja avata niitä seikkoja, jotka vaikuttavat partikkelien laskeutumiseen. Osassa käsitellään erityisesti partikkelikokoanalyysin teoriaa, sekä partikkelikokoanalysointilaitteiden laskennan pohjana käyttämiä teorioita ja laskentatapoja. Työn kokeellisessa osassa tutkitaan kuudella eri näytteellä, miten partikkelit käyttäytyvät niiden kokoja analysoitaessa. Näytteitä ovat esimerkiksi kvartsi ja maissitärkkelys. Kokeellisessa osassa selvitetään kolmen näytteenottotavan väliset erot sekä verrataan niiden hyviä ja huonoja puolia. Kokeellisessa osassa käytetään Malvernin laserdiffraktioon perustuvaa partikkelikokoanalysointilaitteistoa, Mastersizer 3000.

# KIRJALLISUUSOSA

## 2 Partikkelikoon mittaamenetelmät

Partikkelikokoanalysointimetodit jaetaan kuuteen ryhmään: luokitteluun, sedimentointiin, säteilyyn, kuvantamiseen, partikkelien liikkuvuuteen sähkökentässä ja zeta-potentiaaleihin perustuviin menetelmiin. Erilaisiin ilmiöihin perustuvat partikkelikokoanalysointimetodit sopivat erilaisten näytteen analysointiin. Esimerkiksi luokitteluun perustuva sentrifugointi sopii hyvin näytteille, joilla on suuri halkaisija (Li et al. 2019).

### 2.1 Laserdiffraktio

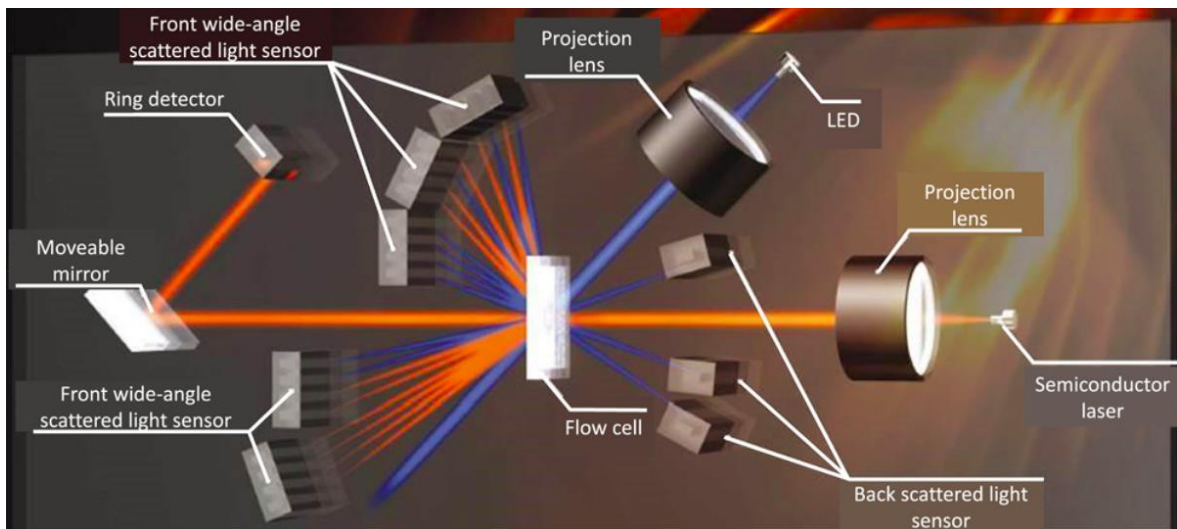
Laserdiffraktiolla tehtävä partikkelikokoanalysointi on säteilyyn perustuva mittausmenetelmä. Laserdiffraktioon perustuva kokoanalysointi keksittiin 1970-luvulla. Laitteiston etuna on se, että sillä saadaan suoritettua mittaukset nopeasti ja kokeet ovat helposti toistettavia. Tulosten analyysissä laskennan pohjana käytetään Mien sirontateoriaa tai vaihtoehtoisesti Fraunhoferin teoriaa. Molemmat teoriat olettavat analysoitavien partikkeleiden olevan muodoltaan pallomaisia (Li et al. 2019).

Analyysimenetelmä perustuu valon sirontakulman muuttumiseen näytteessä olevien partikkelien kokojen mukaan (Rhodes 2008). Siroaminen tarkoittaa sitä, että valonsäteen kohdatessa väliaineen säteen suunta muuttuu (Kiuru et al. 2022). Laserdiffraktiossa suuret partikkelit siroavat valoa pienillä kulmilla ja suurella intensiteetillä. Pienet partikkelit puolestaan siroavat suurilla kulmilla ja pienellä intensiteetillä (Li et al. 2019).

Yhteenvedon voidaan todeta, että laserdiffraktiolla saadaan mitattua partikkelikokoja-kaumia partikkeleista siroavan valon avulla. Analyysiä käytettäessä voidaan valonlähteenä hyödyntää erilaisia lamppeja. Karkeasti nämä jaotellaan kahteen ryhmään: LED-lamppuihin ja lasereihin. Viimeksi mainituista esimerkkejä ovat He-Ne-, Ar-F- sekä He-Cd-laserit (Witt et al. 1996).



Erilaisten valonlähteiden lisäksi laserdiffraktiolaitteissa on käytössä myös erilaisia detektoreita eli ilmaisimia. Nimensä mukaisesti niiden tehtävä on detektoida eli tunnistaa pinnalleen saapuvan valon voimakkuus. Esimerkiksi piidetektoreita voidaan käyttää laserdiffraktioon perustuvissa partikkelikokoanalysaattoreissa (Witt et al. 1996). Kuvassa 1 on esitetty laserdiffraktion toimintaperiaate ja valonsäteiden kulku.



Kuva 1. Valonsäteiden kulku laserdiffraktioon perustuvassa partikkelikokoanalysaattorissa (Li et al. 2019).

Laserdiffraktioon liittyy muiden analyysimenetelmien tapaan heikkouksia, jotka voivat aiheuttaa virhettä. Keskeisin ongelma liittyy laskentaan, sillä tietynlaisten partikkelien kokojakaumat saattavat vääristyä Fraunhoferin teoriaa käytettäessä (Mühlenweg et al. 1998). Laserdiffraktioon perustuvilla analyysillä on myös taipumus arvioida partikkelien keskiarvokoko jopa 10–20 % liian pieneksi (Li et al. 2019). Lisäksi laserdiffraktioon perustuva kokoanalysaattori tarvitsee mittaamisen onnistumiseen monimutkaisia kalibrointeja ennen kuin sen käyttö voidaan aloittaa (Sugasawa & Yoshida 2017). Laserdiffraktiota hyödyntävän partikkelikokoanalysaattorin hyvänä puolena voidaan pitää sitä, että käyttäjän ei itse tarvitse tehdä kalibrointeja. Tarvittavat kalibroinnit voidaan ohjelmoida valmiiksi laitteeseen.

## 2.2 Kuva-analyysit

Kuva-analyysit koostuvat useista tekniikoista, joita ovat esimerkiksi pyyhkäisyelektronimikroskopia (SEM), fluoresenssimikroskopia ja stereomikroskopia (Kelly et al. 2006). Mikroskoopeilla pystytään kuvantamaan näytteitä, jolloin saadaan analysoitua partikkelien kokoja ja muotoja. Joskus muodon vaikutus saataviin partikkelikokojakaumiin on merkittävä. Tämän vuoksi mikroskooppinen tarkastelu saattaa olla hyödyllistä, vaikka partikkelikokoanalyysi tehtäisiin jollain muulla menetelmällä.

Kuva-analyysit ovat laserdiffraktion rinnalla yleisimpiä partikkelikokojakaumien analysointitapoja esimerkiksi lääketieteellisyydessä (Kelly et al. 2006). Kuvantamismenetelmillä saatavien tulosten valmistumista voidaan nopeuttaa automaattisten kuva-analyysien avulla. Näin saadaan lyhennettyä kuvien tarkasteluun tarvittavaa aikaa. Kuva-analyysien etuna on myös se, että tutkittavan näytteen pääsee näkemään konkreettisesti (Stockham & Fochtman 1977). Tämä helpottaa huomattavasti näytteen partikkelien muotojen hahmottamista.

Kuva-analyyseihin liittyy myös heikkouksia. Virhettä voi aiheuttaa se, että analyysiin päätyy vain noin muutama tuhat partikkelia alkuperäisestä näytteestä. Lisäksi kuva-analyysaattoreilla suoritettavien analyysien tekeminen saattaa kestää kauemmin verrattuna muihin partikkelikokoanalyyseihin. (Kelly et al. 2006). Useita näytteitä analysoitaessa pidempi analysointi-aika on heikkous, sillä se pidentää tulosten saamista ja työskentelyaikaa huomattavasti.

## 2.3 Laskeutumisenopeuteen perustuvat menetelmät

Laskeutumisenopeuteen perustuvat menetelmät pohjautuvat käytettyjen partikkelien ja nesteiden vaihteleviin tiheyksiin (de Haan & Bosch 2013). Pienten partikkelien kokojakaumia tutkitaan usein laskeutumisenopeuteen perustuvilla menetelmillä kuten pipettimenetelmällä (Di Stefano et al. 2010). Laskeutumisenopeusmenetelmään perustuvissa mittauksissa partikkelit saadaan laskeutumaan hyödyntämällä painovoimaa tai ottamalla käyttöön sentrifugi, joka linkoaa partikkelit näyteastian pohjalle (Kamack 1951). Laskeutuminen jaetaan vapaaseen laskeutumiseen ja estyneeseen laskeutumiseen.

Saadakseen laskettua partikkelikokoja empiiristen tulosten pohjalta, tarvitaan muutamia lähtötietoja. Näitä ovat laskeutuvan materiaalin sekä väliaineena käytettävän nesteen tiheys.

Vapaan laskeutumisen tapauksessa tarvitaan myös tieto nesteen viskositeetista, kun laskentaan käytetään Stokesin lakia (Papuga et al. 2021). Stokesin lakia on esitelty myöhemmin luvussa 4.2.

Laskeutumismopeuteen perustuvien menetelmien hyvä puoli on myös se, että yksinkertaisimmat laitteistot ovat edullisia ja käyttäjä voi koota ne itse (Bernhardt 1994). Laskeutuskoe voidaan tehdä esimerkiksi korkeassa mittalasissa aikaa ja partikkelien rajapintaa silmällä pitäen. Kokeesta saadaan tietoa partikkelikokojen kvantitatiivisesta jakaumasta (Bernhardt 1994).

Laskeutumismopeuteen perustuvien menetelmien heikkous on niiden hitaus. Tämä on ongelma erityisesti partikkelien koon ollessa alle 2 mikrometriä. Toisen ongelman muodostavat epäluotettavat tulokset, joita saadaan partikkelikoon alittaessa yhden mikrometrin. Kolmas ongelman lähde on oletus kaikkien partikkelien yhtäläisistä tiheyksistä, mikä voi aiheuttaa suurta virhettä (Di Stefano et al. 2010).

### 2.3.1 Vapaa laskeutuminen

Vapaan laskeutumisen tuloksia saadaan estimoitua hyvin käyttämällä Stokesin lakia laskennan perustana (Wendling et al. 2015). Käytetyn laskeutumismenetelmän mukaan valitaan menetelmälle sopiva tilavuuskonsentraatio eli se, kuinka suuri tilavuus tutkittavia partikkeleita on nesteeseen nähden (Papuga 2021). Jotta vapaa laskeutuminen on mahdollista, tulee konsentraation olla matala. Muutoin partikkelit alkavat hidastamaan toistensa laskeutumista. Partikkelin laskeutumiseen vaikuttaa kolme voimaa, jotka ovat noste, vastusvoima sekä painovoima. Näiden voimien suunnat on esitetty Kuvassa 2 (Stockham & Fochtman 1977).



Kuva 2. Partikkelin laskeutumiseen vaikuttavat voimat (Stockham & Fochtman 1977).

Kun tiedetään vapaassa laskeutumisessa partikkeliin vaikuttavat voimat, voidaan niiden avulla laskea partikkeliin vaikuttava kokonaisvoima. Kuvasta 2 voidaan nähdä voimien suunnat. Kun tehdään lisäksi suuntasopimus, päätetään alaspäin osoittavan painovoiman olevan positiivinen ja kahden muun voiman negatiivisia. Partikkeliin vaikuttavan painovoiman tulee olla suurempi, sillä muuten partikkeli ei lähde laskeutumaan vaan se jää kellumaan nesteen pinnalle tai alkaa liikkua pintaa kohti. Yhtälössä 1 on esitetty, miten voimien summa saadaan laskettua.

$$\sum F = F_g - F_B - F_V \quad (1)$$

jossa  $\sum F$  on partikkeliin vaikuttavien voimien summa,  $F_g$  on painovoima [ $\frac{\text{kg}\cdot\text{m}}{\text{s}^2}$ ],  $F_B$  on noste [ $\frac{\text{kg}\cdot\text{m}}{\text{s}^2}$ ] ja  $F_V$  on vastusvoima [ $\frac{\text{kg}\cdot\text{m}}{\text{s}^2}$ ] (Crittenden et al. 2012).

Newtonin ensimmäisen lain avulla voidaan analysoida kokonaisvoiman vaikutusta partikkelin laskeutumiseen. Newtonin ensimmäisen lain mukaan tiedetään, että mikäli voimien summa on 0, on kappale tasaisessa liikkeessä tai paikallaan. Laskeutumista käsiteltäessä tilanne, jossa partikkeli on paikallaan, on epätodennäköinen, sillä painovoima vetää partikkeleita alaspäin. Jos voimien summa on puolestaan erisuuri kuin nolla, on partikkeli hidastuvassa tai kiihtyvässä liikkeessä (Kiuru et al. 2021).

Vapaa laskeutuminen ei sovi alle 1 mikrometrin kokoisille partikkeleille. Tämä aiheutuu siitä, että Brownin diffuusio vaikuttaa erityisesti alle 1 mikrometrin partikkelien laskeutumiseen (Svarovsky 1977). Toinen mahdollinen virhe muodostuu siitä, että suuremmat partikkelit voivat laskeutuessaan napata pienemmän partikkelin mukaansa. Näin voi tapahtua vain partikkelin laskeutuessa täysin samaa rataa. Matalissa konsentraatioissa tämä ilmiö voidaan olettaa merkityksettömäksi, koska partikkeleiden tilavuus on nesteen tilavuuteen verrattuna pieni (Papuga 2021). Muistetaan kuitenkin, että lähemmäs pohjaa liikuttaessa, partikkelien konsentraatio kasvaa ja ilmiö muuttuu merkityksellisemmäksi.

### 2.3.2 Estynyt laskeutuminen

Estyneeksi laskeutumiseksi kutsutaan sitä, että konsentraation kasvaessa yksittäisten partikkelien laskeutumisenopeus pienenee (de Haan & Bosch 2013). Partikkelien laskeutumisenopeudella on taipumus hidastua tasaisesti konsentraation kasvaessa (Chhabra et al. 2019). Tällaisessa tilanteessa partikkelien välille muodostuu vuorovaikutuksia (Svarovsky 1977).

Estyneen laskeutumisen tapauksessa voidaan tulosten laskemiseen tarvita useampia monimutkaisia yhtälöitä, sillä yksinkertaisemmat yhtälöt eivät selitä ilmiötä tarpeeksi tarkasti. Toisin kuin vapaaseen laskeutumiseen, estyneeseen laskeutumiseen vaikuttaa flokkiintuminen. Flokkiintumisessa partikkelit tarttuvat toisiinsa muodostaen suurempia ryhmittymiä, mikä vaikuttaa laskeutumiseen (Allen 1968). Jos suurempi partikkeli tai flokki lähtee laskeutumaan pienemmän partikkelin yläpuolella, se nappaa pienemmän partikkelin mukaansa. Tällöin pienempi partikkeli laskeutuu nopeammin kuin se normaalisti kokonsa puolesta laskeutuisi (Papuga 2021).

## 3 Analyysin teoria

Laitteena partikkelikokojen tutkimisessa oli käytössä Malvernin Mastersizer 3000. Laitteen partikkelikoon mittaus perustuu laserdiffraktioon.

### 3.1 Malvern Mastersizer 3000

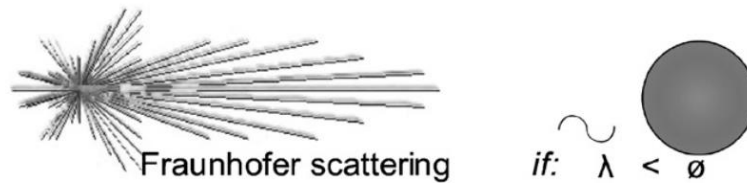
Materiaalien partikkelikokojakaumien tutkimiseen hyödynnettiin tässä tutkimuksessa Malvernin laitetta Mastersizer 3000. Laite käyttää analyysissä LED-valoa ja laseria, joiden siroamisen perusteella partikkelien kokojakaumat mitataan. Sinisen LED-valon aallonpituus on 470 nm ja punaisen laserin aallonpituus 632,8 nm. Laitteessa on detektoreja sekä edessä että takana. Näin ollen siroamisesta saadaan dataa laajasti jokaisesta suunnasta. Laite mittaa partikkelikokoja 10 nanometrin ja 3,5 millimetrin väliltä (Malvern Panalytical, Mastersizer 3000 2021).

Laitteistossa on useampia osia, joita apuna käyttäen analyysejä voidaan suorittaa. Laitteistolla voidaan analysoida näytteitä sekä kuivana jauheena että dispersanttiin sekoitettuna (Malvern Panalytical, Mastersizer 3000 2021).

Laitteisto käyttää laskennan pohjana Mien sirontateoriaa. Vaihtoehtoisesti asetuksista voi kuitenkin valita käytettäväksi Fraunhoferin teorian (Malvern Panalytical, Mastersizer 3000 2021). Tällöin materiaalikohtaisia lähtötietoja, kuten taitekertoimia, ei tarvitse syöttää, toisin kuin Mien sirontateoriaa käytettäessä.

#### 3.1.1 Fraunhoferin diffraktioteoria

Tässä työssä hyödynnetään lisäksi Fraunhoferin diffraktioteoriaa, joka on approksimaatio Mien teoriasta. Fraunhoferin diffraktioteorian avulla partikkelien kokoja laskettaessa tulee partikkelikoon olla paljon suurempi valonsäteen aallonpituuteen nähden (Li et al. 2019). Fraunhoferin sironnan tunnusmerkkejä ovat voimakas sironta eteenpäin ja suhteellisen heikko sironta taaksepäin (Keck & Müller 2008). Tämä voidaan havaita Kuvasta 3.



Kuva 3. Fraunhoferin sirontakuvio, kun huomioidaan, että valon aallonpituuden tulee olla huomattavasti partikkelin halkaisijaa pienempi (Keck & Müller 2008).

Jotta Fraunhoferin diffraktioteoriaa voidaan käyttää laskennassa, tulee huomioida useita ehtoja, joiden tulee täytyä (Mühlenweg 1998). Partikkelien tulee olla valoa läpäisemättömiä, jotta niitä voidaan tutkia Fraunhoferin sirontateorialla (Gottschalk et al. 2019). Teoria ei huomioi partikkelin kaikkia kolmea ulottuvuutta, vaan sirontakulman tarkastelu rajoittuu 2D -malleihin (Sagehorn et al. 2001).

Partikkelikoon tulee olla noin kymmenkertainen valon aallonpituuteen nähden, jotta Fraunhoferin teorian käyttäminen on perusteltua (Gottschalk et al. 2019). Käytetyn valon voimakkuuden tulee jakautua tasaisesti partikkelin suhteen. Valonlähteen ja havaintopisteen voidaan kuvata olevan äärettömyydessä, jolloin valo etenee tasoaaltona ja diffraktiokuvio havaitaan linssin polttotasossa. Lisäksi valon taittoindeksin tulee erota ympäristöstä huomattavasti (Mühlenweg 1998).

Voidaan siis todeta, että teorian käytölle on paljon ehtoja ja rajoituksia. Fraunhoferin sirontateorian käytössä on kuitenkin myös useita hyötyjä. Esimerkiksi partikkelin optisista sekä nesteen ominaisuuksista johtuvat häiriöt voidaan poistaa. Teoriaa käytettäessä ei myöskään tarvita tietoa käytettävien materiaalien taitekertoimista (Boutier 2012).

### 3.1.2 Mien sirontateoria

Mien sirontateoria on Gustav Mien kehittämä ja se perustuu pallomaisen partikkelin valon sironta- ja absorptio-ominaisuuksiin. Mien teoriaa voidaan käyttää silloin, kun valonsäteiden aallonpituus on paljon partikkelikokoa suurempi (Hapke 2012). Teorian pohjana on Maxwellin yhtälöiden ratkaiseminen (Zdunkowski et al. 2007).

Sirontateoria käsittelee pienempiä kappaleita tarkemmin kuin Fraunhoferin approksimaatio. Siten esimerkiksi alle 20 mikrometrin kokoisien partikkelien laskennasta saadaan tarkempaa Mien teorian avulla (Li et al 2019). Analyysituloksia voi vääristää se, että kyseinen sirontateoria olettaa partikkelit pallomaisiksi kappaleiksi. Näin ollen Mien teoriolla on taipumus estimoida partikkelikoot hieman liian suuriksi (Li et al. 2019).

Teoriaa käytettäessä, tarvitaan tieto materiaalin taitekertoimesta. Nämä ovat kuitenkin monimutkaisia varsinkin komposiittijauheille sekä seoksille (Li et al. 2019). Lisäksi sirontateoriaa käytettäessä joudutaan tekemään oletuksia ja rajaamaan olosuhteita (Zdunkowski et al. 2007). Esimerkiksi aaltoyhtälö tulee ratkaista partikkelin pyöreyyden oletusta silmällä pitäen. Lisäksi sähkö- ja magneettikenttien tulee koko alueella olla jatkuvia eli saada arvoja kaikilla syötettävillä arvoilla (Hapke 2012).



## 4 Partikkelin laskeutumisen teoria

Tässä luvussa käsitellään laskeutumisen teoriaa ja tarkastellaan tekijöitä, jotka siihen vaikuttavat. Perehdytään erityisesti Reynoldsin luvun ja Stokesin lain merkityksiin partikkelin laskeutumista tutkittaessa. Huomioidaan, että näytteenottoon lietettä sisältävästä sekoittimesta vaikuttaa merkittävästi näytteen laskeutuminen näytteenottoastian tai pipetin pohjalle.

### 4.1 Reynoldsin luku

Reynoldsin luku on dimensioton luku eli sillä ei ole yksikköä. Luvun arvosta voidaan päätellä, millaista virtaus on tutkittavassa systeemissä. Reynoldsin luvulle on annettu rajat, jotka määrittävät sen, milloin virtaus on laminaarista ja milloin se muuttuu turbulentiksi. Turbulentissa virtauksessa esiintyy pyörteitä toisin kuin laminaarissa (Chisholm et al. 2016). Yhtälössä 2 on esitetty Reynoldsin luvun laskukaava.

$$Re = \frac{\rho v L}{\mu} \quad (2)$$

jossa  $\rho$  on nesteen tiheys  $[\frac{kg}{m^3}]$ ,  $v$  on karakteristinen nopeus  $[\frac{m}{s}]$ ,  $L$  on karakteristinen pituus [m] ja  $\mu$  on viskositeetti  $[\frac{kg}{m \cdot s}]$  (Chisholm et al. 2016).

Yhtälöstä 2 voidaan tunnistaa tekijät, jotka vaikuttavat virtauksen luonteeseen. Mitä suurempia ovat nesteen tiheys, nopeus sekä systeemin karakteristinen pituus tutkittavalla alueella, sitä suuremmaksi Reynoldsin luku kasvaa. Tämä tarkoittaa myös virtauksen muuttumista lähemmäs turbulenttista tai voimakkaammin turbulenttiseksi. Nesteen viskositeetin suuret arvot vaikuttavat päinvastoin. Korkea viskositeetti pienentää Reynoldsin lukua ja tällöin virtauskin on todennäköisemmin laminaarista.

Virtauksen voidaan puhua olevan laminaarista, kun Reynoldsin luvun arvoksi saadaan 2100 tai pienempi. 2100:n ja 4000:n välissä virtauksen voidaan todeta olevan siirtymäalueella. Näillä Reynoldsin luvun arvoilla alkaa jo esiintyä pyörteilyä eli virtaus ei ole enää täysin laminaarista. Kun Reynoldsin luku saa arvon 4000 tai sitä suuremman, voidaan virtauksen todeta olevan turbulენტista (Singh et al. 2009).

#### 4.2 Stokesin laki

Stokesin laki olettaa, ettei laskeutuvien partikkelien välillä esiinny vuorovaikutuksia (Papuga 2021). Tämän vuoksi Stokesin laki selittää partikkelien laskeutumista silloin, kun Reynoldsin luku on pieni. Tällöin virtauksessa ei ole pyörteitä ja partikkelin vapaa laskeutumisnopeus,  $w_\infty$ , noudattaa yhtälöä 3.

$$w_\infty = \frac{d_p^2 \cdot g \cdot (\rho_p - \rho)}{18 \cdot \mu} \quad (3)$$

jossa  $d_p$  on partikkelin halkaisija [ $m$ ],  $g$  on gravitaatiovakio [ $\frac{m}{s^2}$ ],  $\rho_p$  on partikkelin tiheys [ $\frac{kg}{m^3}$ ],  $\rho$  on nesteen tiheys [ $\frac{kg}{m^3}$ ] ja  $\mu$  on nesteen viskositeetti [ $\frac{kg}{m \cdot s}$ ] (Svarovsky 1977).

Yhtälöstä 3 tunnistetaan tieto: mitä suurempia partikkeleita käsitellään sitä nopeammin ne laskeutuvat astian pohjalle. Tätä vaikutusta kasvattaa se, että partikkelin halkaisija korotetaan toiseen potenssiin. Yhtälö 3 siis selittää sitä, miksi partikkelikoko on niin merkittävä tekijä laskeutumisessa. Myös laskeutuvan partikkelin ja nesteen tiheyksien eron kasvaessa partikkelit laskeutuvat nopeammin. Nesteen viskositeetin kasvu puolestaan hidastaa partikkelien laskeutumista.

Partikkelien halkaisijan lisäksi niiden muoto vaikuttaa myös paljon siihen, miten partikkelit laskeutuvat. Epäsäännöllisen muotoisten partikkelien muotokertoimet ovat suuremmat. Tämä tarkoittaa esimerkiksi sellaista tilannetta, jossa partikkelin pituuden suhde sen

leveyteen on huomattavasti suurempi. Tällaiset partikkelit laskeutuvat nopeammin kuin palloiset partikkelit (Samal 2020).

## KOKEELLINEN OSA

### 5 Materiaalit ja menetelmät

Kokeellisessa osassa tutkittiin kuutta erilaista näytettä. Näytteistä otettiin otos kolmella eri näytteenottotavalla ja näytteet analysoitiin Malvernin laitteella Mastersizer 3000. Tässä tutkimuksen osassa perehdytään tarkemmin käytettyjen materiaalien ominaisuuksiin, laitteistoon sekä käytettyihin asetuksiin.

#### 5.1 Kokeessa käytettyjen materiaalien ominaisuudet

Materiaalien ominaisuuksista varsinkin tiheys oli keskeinen, sillä se vaikutti merkittävästi näytteiden laskeutumiseen. Tutkittujen näytteiden tiheydet on esitetty alla olevassa Taulukossa 1.

Taulukko 1. Näytejauheiden tiheydet taulukoituna suurimmasta tiheydestä pienimpään.

| Näyte           | Tiheys [kg/m <sup>3</sup> ] | Lähteet              |
|-----------------|-----------------------------|----------------------|
| hematiitti      | 5100                        | LUT:lla mitattu      |
| magnetiitti     | 4800                        | LUT:lla mitattu      |
| kalkkikivi      | 2700                        | Kamal et al. 2020    |
| kalsiitti       | 2709                        | Hall & Hamilton 2016 |
| kvartsi         | 2650                        | Lavine et al. 2017   |
| maissitärkkelys | 1478                        | Roquette 2023        |

Taulukosta 1 havaitaan käytettyjen näytteiden tiheyksien suuri vaihtelevuus. Siksi saatuja tuloksia voidaan paremmin verrata näytteiden erilaisiin ominaisuuksiin. Toisaalta muutamien näytteiden tiheydet ovat melko lähellä toisiaan. Näitä näytteitä ovat hematiitti ja magnetiitti sekä kalkkikivi ja kalsiitti. Parasta näytteenottotapaa tutkittaessa verrataan tuloksia kunkin näytteen tiheyteen.

## 5.2 Laitteiston asetukset

Työn kokeellisessa osiossa käytettiin laitteiston hydro EV -moduulia, jonka avulla saatiin mitattua kiinteitä jauhemaisia näytteitä nesteessä. Dispergoivana aineena käytettiin ionivaihdettua vettä eli näytteet annosteltiin vedellä täytettyyn dekantterilasiin. Tätä lietettä laitteisto lähti analysoimaan. Lietettä sekoitettiin jatkuvasti nopeudella 2500 rpm. Nopeus valittiin näin, sillä suuremmilla nopeuksilla lietteeseen olisi alkanut muodostumaan ilmakuplia, mikä ei tässä työssä ollut toivottavaa. Pienemmillä nopeuksilla puolestaan raskaimmat partikkelit eivät välttämättä olisi pysyneet tasaisesti lietteessä, vaan olisivat painuneet astian pohjalle. Laitteelle asetettiin ennen analyysiä väli, jonka sisälle lietteen sameus asetettiin ennen kunkin näytteen analyysin aloittamista. Tässä työssä näytteille asetettu väli oli 5–20, kun käytössä oli laitteiston oma skaala.

Mittausta aloitettaessa laite suoritti automaattisesti optisen kalibroinnin ennen jokaisen näytteen mittausta. Toimenpide oli kriittinen toistettavien ja luotettavien tulosten saamiseksi. (Malvern Panalytical, Mastersizer 3000 2021). Tämän jälkeen laitteisto mittasi taustan dispergoivasta aineesta eli tässä tapauksessa vedestä. Vasta näiden toimenpiteiden jälkeen voitiin aloittaa varsinainen mittaus. Seuraavaksi lietteeseen annosteltiin näytettä siihen saakka, kunnes lietteen sameus oli noin annetun välin puolessa välissä.

Laitteessa oli pesuohjelma, jolla laite puhdisti näytteen kanssa kontaktissa olleet osat näytteiden analysoinnin jälkeen. Saman materiaalin eri näytteiden välissä käytettiin pesuohjelmaa normal. Tällöin laite puhdisti osat kolmesti, kun käyttäjä vaihtoi välissä puhdistusveden laitteistoon. Kun siirryttiin tutkimaan toista materiaalia, laitteen puhdistamiseen käytettiin pesuohjelmaa extensive. Tämä ohjelma puolestaan puhdisti osat viidesti, kun vesi vaihdettiin jokaiseen puhdistuskierrokseen.

## 5.3 Näytteenottotavat

Kaikista kuudesta näytteestä otettiin näytteet kolmella eri tavalla. Näytteenottotavat olivat kuivan näytteen analysointi, lietenäytteen analysointi suoraan sekoittimesta sekä lietenäytteen ottaminen suurella ruiskulla näytepurkkiin ja siitä pipetillä saattaminen analyysilaitteistoon.

### 5.3.1 Kuivan näytteen analysointi

Ensimmäinen näytteenottotapa oli suoraan isosta purkista otettavan kuivan näytteen analysointi. Analyysilaitteen hydro EV -moduuliin annosteltiin kuivaa näytettä, kunnes sameuden arvo oli noin 12. Laite analysoi jokaisen näytteen viidesti. Näistä viidestä tuloksesta laskettiin keskiarvo, jota käytettiin tuloksena jokaiselle näytteelle. Jokaisesta materiaalista otettiin 10 näytettä, jotta saatiin kasvatettua tulosten tilastollista merkittävyyttä.

Kuivan näytteen analysointi ei vaatinut varsinaisia esivalmisteluja, mikä teki siitä helpon ja nopean näytteenottotavan. Tällä tavalla näytteitä otettaessa tuli kuitenkin muistaa, että näytteen eri kokoiset partikkelit eivät välttämättä olleet jakautuneet purkkiin tasaisesti. Tämä tarkoitti, että joillain analyysikerroilla saatettiin saada hyvin erilaisia tuloksia ja joskus tulokset näyttivät hyvinkin tasaisilta.

### 5.3.2 Lietenäytteen analysointi suoraan sekoittimesta

Liete valmistettiin sekoitussäiliöön, johon laitettiin ensin pohjalle hieman vettä, jotta kiintoaine ei tartu pohjaan kiinni. Seuraavaksi mitattiin näytteen mukaan 10–300 grammaa kiintoainetta. Tämän jälkeen lisättiin vielä vettä sekoitussäiliön puolenvälin yli. Lietettä sekoitettiin koko ajan tasaisella nopeudella, millä pyrittiin pitämään lietteen erikokoisten partikkelien konsentraatiot tasaisena koko sekoitussäiliössä.

Säiliöstä otettiin pipetillä näyteliettä suoraan analyysilaitteistoon, kunnes sameus oli halutulla välillä. Kaikille näytteille pyrittiin tälläkin näytteenottotavalla saamaan sameus noin arvoon 12. Joillain näytteillä sameuden arvo kuitenkin vaihteli jopa 10 yksikön verran. Silti arvojen heittely oli haastavillakin näytteillä huomattavasti pienempää kuin suoraan kiinteitä näytteitä purkista analysoitaessa.

Toisen näytteenottotavan huonoksi puoleksi osoittautui sen ominaisuus hidastaa näytteenottoa. Näytelietteen valmistamiseen kului jonkin verran aikaa, mikä hidasti alussa tulosten saamista. Toisaalta, kun liete saatiin valmistettua, pystyttiin näytteet ottamaan yhtä nopeasti kuin suoraan kuivana purkistakin analysoimalla.

### 5.3.3 Lietenäytteen analysointi pienen purkin kautta

Tätä näytteenottotapaa varten lietteet valmistettiin samalla tavalla kuin lietettä analysoitaessa suoraan sekoitussäiliöstä. Erona oli se, että näytettä otettiin sekoitussäiliöstä noin 30 ml näytepurkkiin suuren ruiskun avulla. Juuri ennen analyysilaitteistoon pipetoimista sekoitettiin näytettä voimakkaasti näytepurkissa. Tällä pyrittiin saamaan kaiken kokoiset partikkelit kaikkialle näyteastian mahdollisimman tasaisesti. Suurimmat partikkelit kuitenkin painuvat pohjaan todella nopeasti, joten näytteenottotapa vaatii nopeaa toimintaa. Tämän jälkeen näytettä pipetoitiin näytepurkista analyysilaitteistoon, kunnes saatiin lietteen sameus halutulle tasolle eli noin arvoon 12.

Tällä näytteenottotavalla pidentyi näytteenottoaika vielä hieman. Mastersizerilla mittauksia tehtäessä pystyttiin kuitenkin käyttämään hyväksi ne ajat, kun laite mittasi esimerkiksi taustaa tai poisti kaasuja laitteistosta. Myös mittausten aikana seuraavan näytteen valmistelun ehti tehdä hyvin. Näin ollen voidaan todeta, että kokonaisuudessaan tällainen näytteenottotapa ei juurikaan hidasta näytteiden analysointia toiseen näytteenottotapaan verrattuna.

## 6 Tulokset ja niiden tarkastelu

Luvussa 6.1 ja sen alaluvuissa vertaillaan eri näytteenottomenetelmillä saatuja tuloksia sekä niiden hyviä ja huonoja puolia. Teoriatiedon perusteella tunnistetaan se, että nopeasti laskeutuvat lietenäytteet voivat ehtiä laskeutua jo ennen kuin ne saadaan saatettua mittalaitteistolle. Työssä laskeutumisen vaikutusta pyritään pienentämään jatkuvalla sekoituksella. Sameus analyysilaitteistossa pyrittiin pitämään jokaisessa mittauksessa samalla tasolla. Tässä tapauksessa valittiin arvoksi noin 12. Joidenkin näytteiden tapauksessa ongelmaksi muodostui kuitenkin se, että sameuden arvo vaihteli suuresti sen jälkeen, kun näytettä oli annosteltu laitteistoon. Suurimman ongelman aiheutti kvartsi, jonka tiheys oli suuri ja partikkelit verrattuna muihin näytteisiin isoja. Tämä nähdään myös kvartsin D(90) arvosta.

### 6.1 Näytteenottotapojen vertailu

Tässä luvussa käsitellään partikkelikokoanalysointorista saatuja tuloksia ja analysoidaan niitä. Näytteenottotapoja vertailemalla löytyi tuloksista huomattavia eroja. Erot vaihtelivat käytetyn materiaalin ominaisuuksien mukaan. Esimerkiksi saatujen tulosten tasaisuudessa voitiin nähdä huomattavia eroja, kun vertailtiin materiaaleja ja näytteenottotapoja. Esimerkiksi hematiittinäytteitä käsiteltäessä voitiin huomata, että kahdella eri näytteenottotavalla saadut tulokset olivat hyvinkin lähellä toisiaan. Joillekin materiaaleille saattoi siis olla lähes samantekevää, millainen näytteenottotapa valittiin.

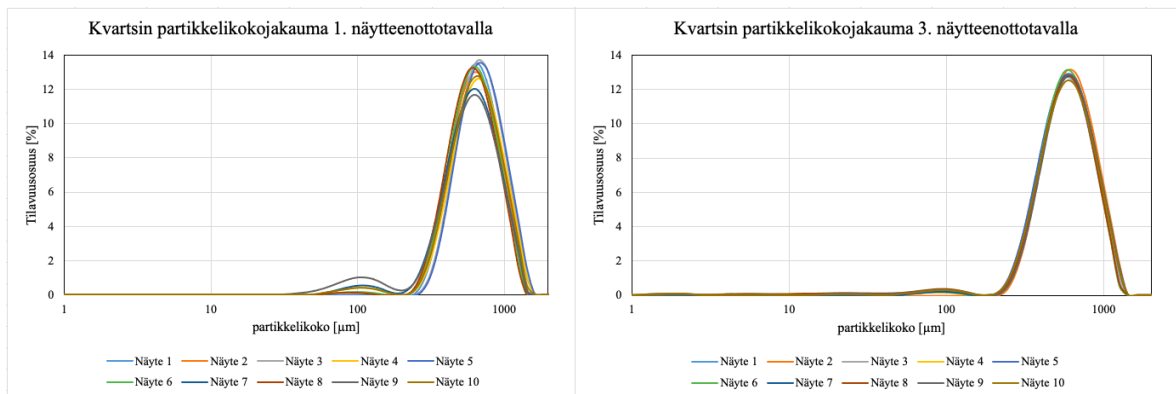
Huomionarvoista on myös se, että saatujen tulosten tasaisuus ei välttämättä kaikissa tapauksissa kerro absoluuttista totuutta tulosten paikkansapitävyydestä. Esimerkiksi jonkin materiaalin raskaimmat partikkelit olivat voineet systemaattisesti painua pohjaan ja vain pienet ja keskikokoiset saatiin mittaukseen. Tällöin tuloksista puuttuu kokonaan suurimmat partikkelit ja tulokset voivat keskikokoisten ja pienten partikkelien suhteen näyttää tasaisilta, vaikka kaikkia partikkeleita ei ole mittauksessa huomioitu. Myös kuivien näytteiden tapauksessa voidaan törmätä samankaltaisiin ongelmiin, kun partikkelit luokittelevat astiassaan.



### 6.1.1 Kvartsi

Ensimmäisessä näytteenottotavassa huomattiin, että yli 10 mikrometrin kokoisia partikkeleita on tulosten mukaan 100 %. Toisesta ja kolmannesta näytteenottotavoista saadut tulokset kuitenkin osoittivat, että sama arvo oli niissä 97 % ja 100 % välillä. Ensimmäisellä näytteenottotavalla oli siis mahdollista, että kaikista pienimmät partikkelit eivät päätyneet mittalaitteistolle asti. Tämä voidaan nähdä myös Kuvasta 4, sillä ensimmäisen näytteenottotavan kuvaaja pysyi tasaisena lähes 30 mikrometriin asti.

Suurimmat erot mittausten välillä muodostuivat, kun analysoitiin kuivaa näytettä sekoittamatta sitä ensin lietteeksi. Voitiin olettaa, että näyte oli luokittunut alkuperäisessä purkissaan, mikä on voinut osaltaan aiheuttaa eroja tuloksissa. Lisäksi pienten partikkelien puuttuminen aiheutti epätarkkuutta tuloksiin. Kvartsin kohdalla huomattiin, että kaikista tasaisimpia tuloksia puolestaan saatiin, kun näytteenotto suoritettiin näytepurkkia apuna käyttäen. Kuvassa 4 on esitetty näytteenottotavoilla 1 ja 3 saadut partikkelikokojakaumat.



Kuva 4. Kvartsin partikkelikokojakaumat ensimmäisellä ja kolmannella näytteenottotavalla.

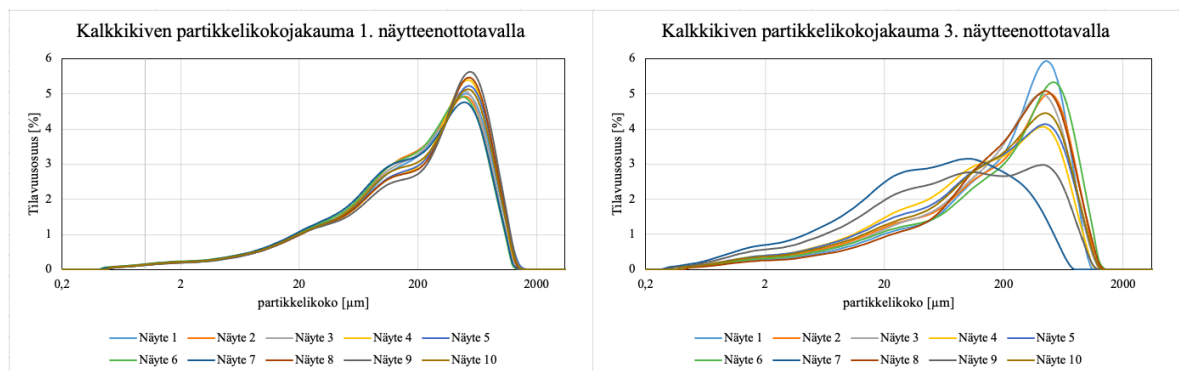
Ensimmäisellä ja kolmannella näytteenottotavalla voitiin nähdä kuvaajassa pieni kumpu noin 100 mikrometrin kohdalla. Toisella näytteenottotavalla tätä ei havaittu. Tämä tarkoittaa, että tuloksista noin 100 mikrometrin kokoiset partikkelit puuttuivat toisen näytteenottotavan näytteistä lähes kokonaan.

Analysoimalla suoraan kuivaa näytettä myös näissä arvoissa oli suurta hajontaa, mikä voidaan myös nähdä Kuvasta 4.

Kvartsi oli näytteistä huomattavasti haastavin. Kvartsinäytteiden analysointiin haasteita aiheutti erityisesti kvartsin nopea laskeutuminen. Kuudesta käytetystä näytteestä kvartsinäytteissä oli kalkkikiven rinnalla keskimäärin kaikista suurimpia partikkeleita, mikä erityisesti vaikutti laskeutumiseen. Siksi kolmannella näytteenottotavalla ruiskulla näytteenotto aiheutti vaikeuksia kuten myös näytteen saattaminen pipetillä analyysilaitteelle. Pipetoinnin ongelmat pätevät myös toiseen näytteenottotapaan.

### 6.1.2 Kalkkikivi

Kalkkikiven analysoinnissa huomattiin, että kaikki näytteenottotavat aiheuttivat paljon hajontaa näytteiden välillä. Piirretyistä kuvaajista voidaan kuitenkin huomata, että kaikista vähiten vaihtelua ilmeni kiinteää näytettä otettaessa kuivana purkista. Tällä näytteenottotavalla voidaan kuitenkin nähdä reilusti hajontaa hieman yli 100 mikrometrin ja piikin huipun kohdalla. Näytteenottotavalla 3 saadut tulokset erosivat puolestaan kaikista eniten. Näillä kahdella näytteenottotavalla saatujen tulosten keskiarvot on esitetty alla olevassa Kuvassa 5.

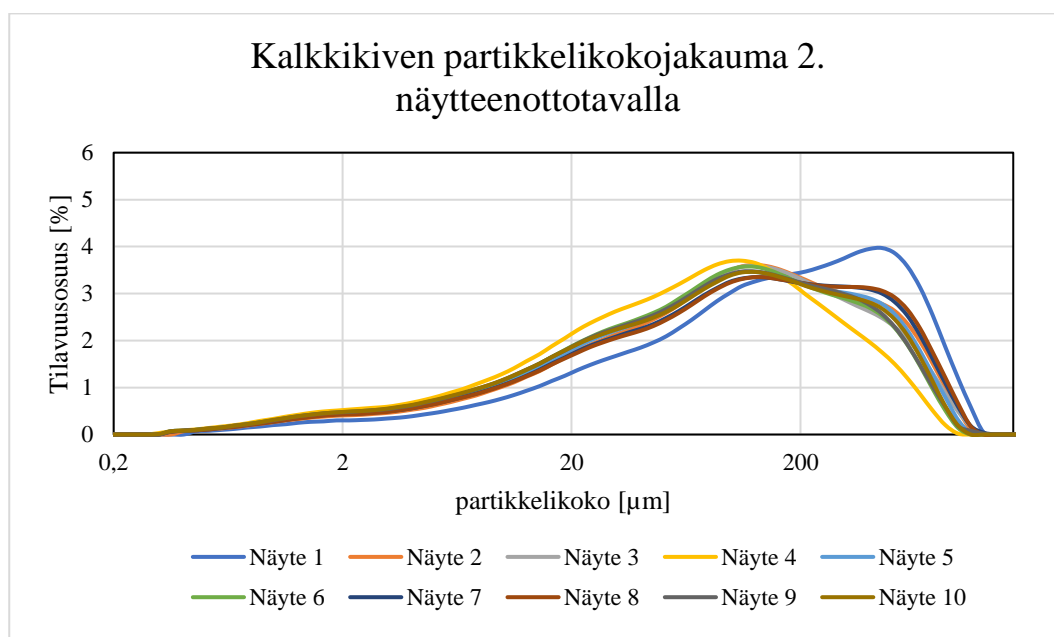


Kuva 5. Kalkkikiven ensimmäisellä ja kolmannella näytteenottotavalla saadut partikkelikokojakaumat.

Kolmannella näytteenottotavalla saaduissa tuloksissa kahden näytteen tulokset erosivat selvästi kahdeksasta muusta näytteestä. Erityisesti saatujen partikkelikokojakaumien muodot erosivat paljon kahdeksasta muusta jakaumasta. Tätä voi osaltaan selittää mittauksen

epätarkkuus: pipetillä otettiin näytettä purkista. Suurten partikkelien laskeutuessa nopeasti, kalkkikivinäyte ei ollut tasaisesti kaikkialla purkissa näytettä otettaessa. Muun muassa nämä syyt saattoivat aiheuttaa sen, että näytteen ottaminen purkin avulla tuotti tuloksissa suurimman hajonnan.

Toisella näytteenottotavalla saaduissa tuloksissa voidaan havaita huomattava ero ensimmäisellä ja kolmannella näytteenottotavalla saatuihin tuloksiin. Edellä mainituilla kahdella näytteenottotavoilla korkein piikki kuvaajassa oli noin 500 mikrometrinkohdalla. Toisella näytteenottotavalla ainoastaan yhdestä näytteestä saadut tulokset muodostivat piikin 500 mikrometrin kohdalle. Toisella näytteenottotavalla havaitaan samassa kohdassa piikki, jota ei kahden muun näytteenottotavan tuloksista ole löydettävissä. Toisen näytteenottotavan partikkelikojakaumat on esitetty Kuvassa 6.



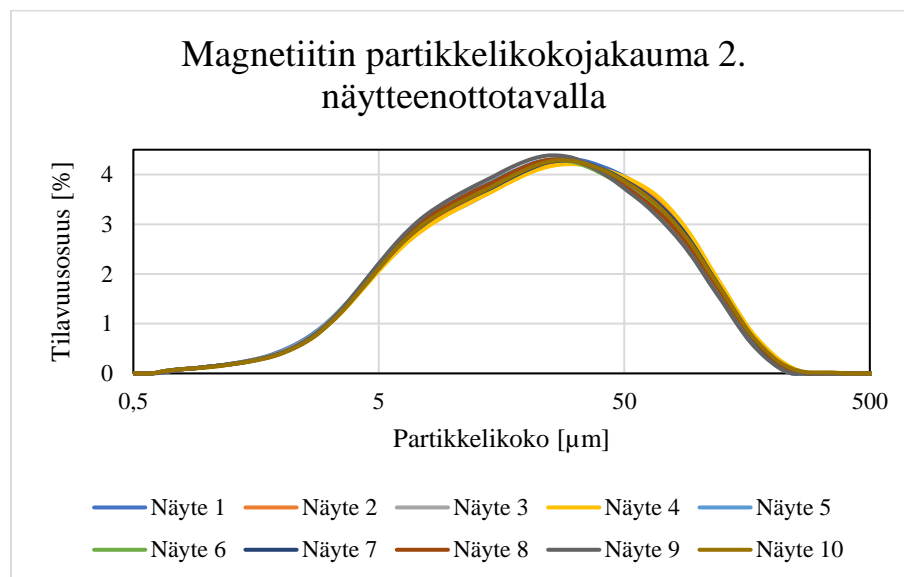
Kuva 6. Kalkkikiven partikkelikojakauma, kun näyte otettiin suoraan sekoitussäiliöstä.

Tässä tilanteessa on vaikea arvioida, mikä näytteenottotavoista oli paras. Näin siksi, että tulokset erosivat toisistaan huomattavasti. Kahdella näytteenottotavalla saatiin silti paljon toisiaan muistuttavia tuloksia. Voidaan arvioida suurimman osan partikkeleista olevan noin 50–200 mikrometrin kokoluokassa. Tulokset antoivat olettaa, että parhaita tuloksia saatiin

ensimmäisellä näytteenottotavalla. Mittauksia tulisi tehdä vielä muilla partikkelikokoanalyysillä, kuten kuvantamiseen perustuvilla menetelmillä.

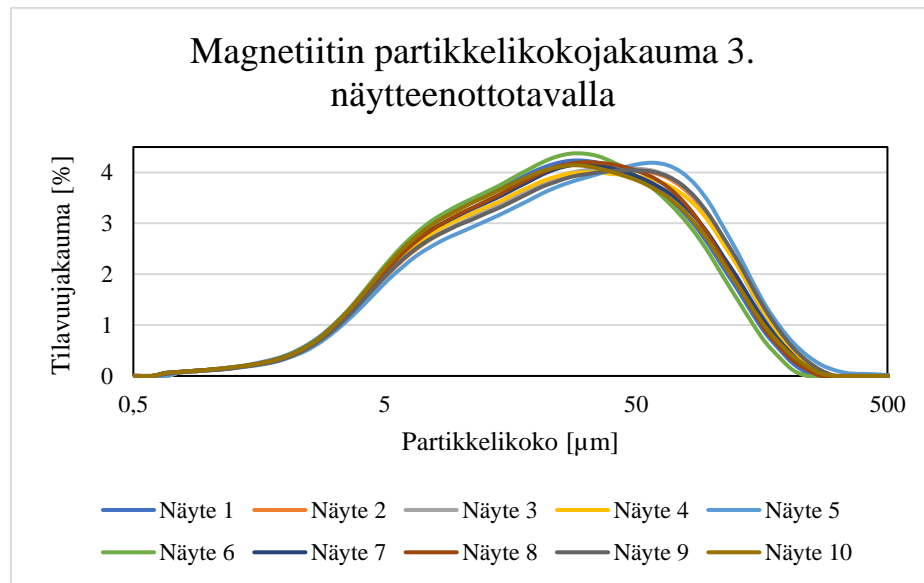
### 6.1.3 Magnetiitti

Kaikilla käytetyillä näytteenottotavoilla saadut partikkelikokojakaumat magnetiitille ovat muodoltaan lähellä toisiaan. Kuvaajasta katsottuna magnetiitille saatiin tasaisimpia tuloksia toisella näytteenottotavalla eli suoraan sekoitussäiliöstä näytettä pipetoimalla. Suhteellisia keskihajontoja tarkastellaan lisää työn luvussa 6.5. Toisella näytteenottotavalla partikkelikokojakauman huippu oli noin 30 mikrometrin kohdalla, mikä nähdään Kuvasta 7.



Kuva 7. Toisella näytteenottotavalla saatu magnetiitin partikkelikokojakauma.

Ensimmäisen ja kolmannen näytteenottotavan tulokset muistuttivat paljon toisiaan. Purkin kautta analysoidun näytteen kuvaajassa oli hieman enemmän eroja näytteiden välillä, mikä voidaan nähdä Kuvasta 8. Kuvasta huomataan myös, että magnetiittia analysoitaessa kuvaajan huippua ei voida erottaa selkeästi. Sen sijaan sen paikka vaihtelee näytteiden mukaan. Magnetiittinäytteen kohdalla huippu ei myöskään ollut terävä.

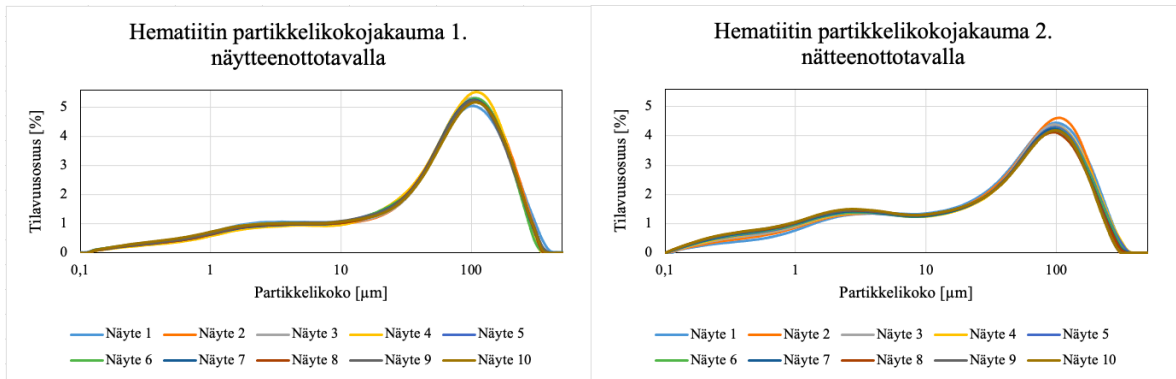


Kuva 8. Magneiitin partikkelikokojakauma kolmannella näytteenottotavalla.

Suoraan kuivaa jauhenäytettä näytettä analysoitaessa hajontaa oli enemmän välillä 20–100  $\mu\text{m}$ . Yhteneväisempiä tulokset olivat, kun partikkelit olivat tätä pienempiä tai suurempia. Välin ulkopuolelta tulokset muistuttivatkin paljon toisella näytteenottotavalla saatuja tuloksia. Kaikilla näytteenottotavoilla saadut tulokset erosivat muodoltaan vain niukasti. Tästä huolimatta voitiin todeta magneiitin kokojakauman tutkimiseen parhaaksi menetelmäksi suoraan sekoittimesta näytteen ottamisen.

#### 6.1.4 Hematiitti

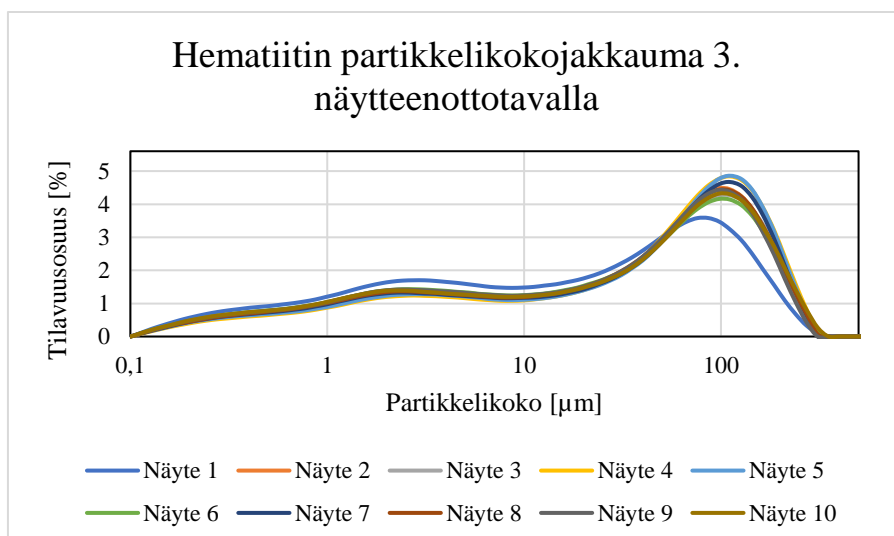
Hematiitinäytteistä saatiin melko samanlaisia tuloksia sekä ensimmäisellä että toisella näytteenottotavalla. Suoraan sekoittimesta näytettä pipetoitaessa muodostui enemmän hajontaa pieniä partikkeleita mitattaessa sekä noin 100 mikrometrin partikkelikoon kohdalla. Korkeimman piikin korkeus erosi ensimmäisellä ja toisella näytteenottotavalla saaduissa tuloksissa. Tämä johtuu siitä, että toisella näytteenottotavalla saadulla partikkelikokojakaumassa on enemmän pieniä partikkeleita, mikä näkyy suurempina tilavuusosuuksina piikin vasemalla puolella. Kuivana analysoidun näytteen 100 mikrometrin kohdalle muodostuva piikki oli melkein yhden prosenttiyksikön korkeampi kuin toisella näytteenottotavalla. Kuvassa 9 on esitetty hematiitinäytteistä saadut tulokset ensimmäisellä ja toisella näytteenottotavalla.



Kuva 9. Hematiitin ensimmäisen ja toisen näytteenottotavan tulokset.

Kuvasta 9 havaitaan eniten eroja ensimmäisen ja toisen näytteenottotavan välillä muodostuvan noin viiden mikrometrin partikkelien kohdalle ja sitä pienempiin partikkeleihin. Toisen näytteenottotavan tulokset tekivät pienen huipun noin kolmen mikrometrin partikkelikoon kohdalle. Ensimmäisellä näytteenottotavalla samaan kohtaan muodostui pieni kumpu, mutta ei varsinaista huippua. Eroa kolmen mikrometrin kohdalla olevien partikkelien kokoihin muodostui noin puoli prosenttiyksikköä.

Kolmannella näytteenottotavalla yksi mittaus erosi huomattavasti muista samalla näytteenottotavalla saaduista tuloksista. Tämä voi aiheutua mittausvirheestä. Partikkelikokovälillä 90–200 µm näkyi kaikista eniten hajontaa kolmannella näytteenottotavalla saaduista tuloksista. Tämän näytteenottotavan tulokset on esitetty Kuvassa 10.

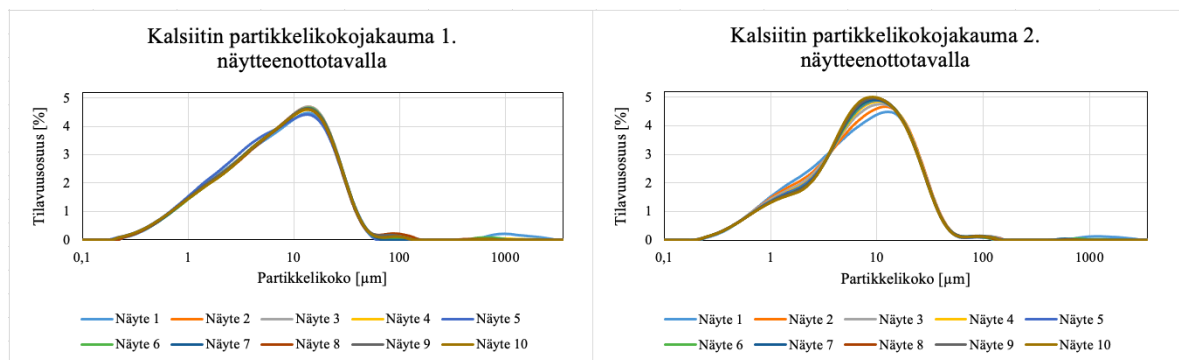


Kuva 10. Hematiitin partikkelikokojakauma, kun näyte otettiin sekoittimesta purkkia apuna käyttäen.

Käytetyistä näytteenottotavoista toinen huomioi parhaiten pienemmät partikkelit. Tämä voi aiheutua esimerkiksi siitä, että pienempiä partikkeleita saattoi olla lietteessä niin, että ne saatiin pipetoitua helpommin analyysilaitteistolle kuin suuremmat partikkelit. Toisella näytteenottotavalla saatiin myös melko tasaisia tuloksia pienimpiä partikkeleita lukuun ottamatta.

### 6.1.5 Kalsiitti

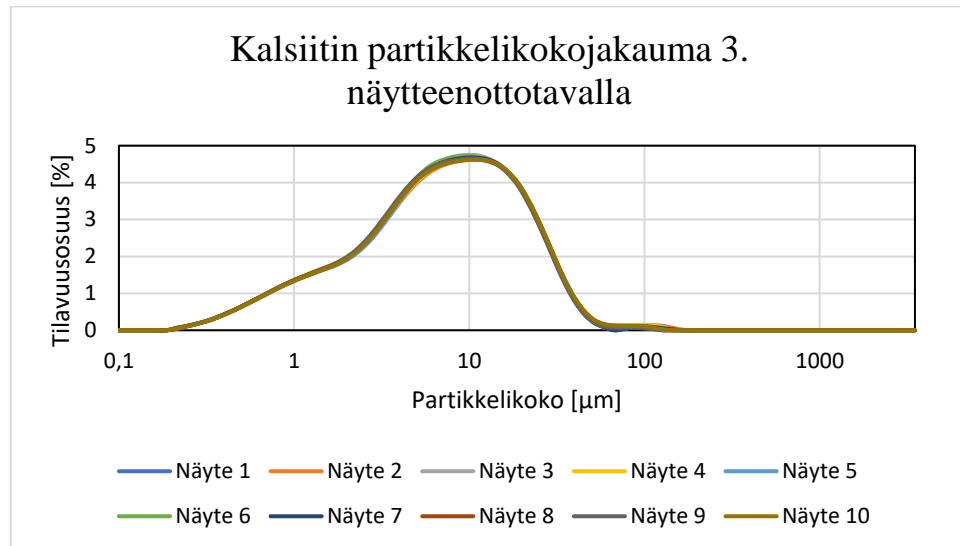
Kalsiitin kohdalla kuivan näytteen analysoimisen ja lietteestä näytteen ottamisen välille muodostui kuvaajien muotoon eroja. Kuivan näytteen analysoinnissa kuvaajalle saatiin terävämpi kärki, joka painottui hieman enemmän vasemmalle. Tuloksista löytyi myös paljon samankaltaisuutta. Kaikkiin kuvaajiin piirtyi pieni kumpu 100 mikrometrin kohdalle. Ensimmäisellä näytteenottotavalla tälle kohdin muodostui eniten hajontaa, kun toisen näytteenottotavan kaikki tulokset seurasivat samanlaista muotoa. Kuvassa 11 on esitetty ensimmäisen ja toisen näytteenottotavoista saadut tulokset.



Kuva 11. Kalsiitin partikkelikokojakaumien kuvaajat ensimmäisellä ja toisella näytteenottotavalla.

Toisella näytteenottotavalla mitattaessa huomattiin, että kuvaajan huippu siirtyi mittauksen edetessä hieman vasemmalle ja lähemmäs kymmentä mikrometriä. Ensimmäinen suoraan sekoittimesta otetun näytteen kuvaaja muistutti muodoltaan paljon enemmän ensimmäisen näytteenottotavan tuloksia. Tähän voi olla syynä se, että näyte alkoi sekoituksen takia esimerkiksi hienontumaan tai liukenemaan hieman mittauksen edetessä. Tämä myös selittäisi sen, minkä vuoksi kolmannen näytteenottotavan tulokset muistuttavat toisen

näytteenottotavan viimeistä kuvaajaa. Kolmannen näytteenottotavan partikkelikokojakauma on esitetty Kuvassa 12.



Kuva 12. Kalsiitin partikkelikokojakauma, kun näyte otettiin purkkia apuna käyttäen.

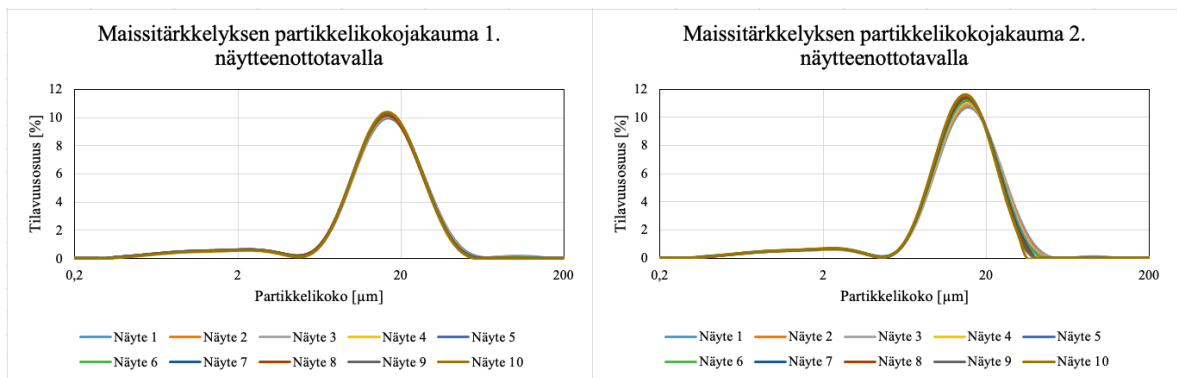
Kalsiitin tapauksessa ei voitu nimetä parasta näytteenottotapaa. Näin siksi, että oli haastavaa tehdä päätelmiä siitä, oliko todellinen partikkelikokojakauma lähempänä ensimmäisellä vai kolmannella näytteenottotavalla saatuja tuloksia. Jos prosessissa kulkee kuivana jauheena kalsiittia, voidaan todeta ensimmäisen näytteenottotavan kuvaavan todellista tilannetta parhaiten. Näin siksi, että kalsiitin sekoituttuessa veteen, se alkaa liukenemaan ja tulokset voivat tämän vuoksi vääristyä.

Laserdiffraktioon perustuvan kokoanalyysin lisäksi voitaisiin tässä tapauksessa tehdä mitauksia myös jollain muulla partikkelikokoanalyysillä. Esimerkiksi kuvantamismenetelmiä käytettäessä ongelmaksi voi kuitenkin muodostua se, että otoksen ottamisen jälkeen osa partikkeleista rajautuisi analyysin ulkopuolelle. Tilannetta vaikeuttaisi se, jos kuvantamismenetelmän tulokset eivät tukisi kumpaakaan laserdiffraktiolla saatavaa kuvaajan muotoa. Tällöin päädyttäisiin umpikujaan: kahden vaihtoehdon sijana mahdollisia oikeita tuloksia olisi-kin kolme.



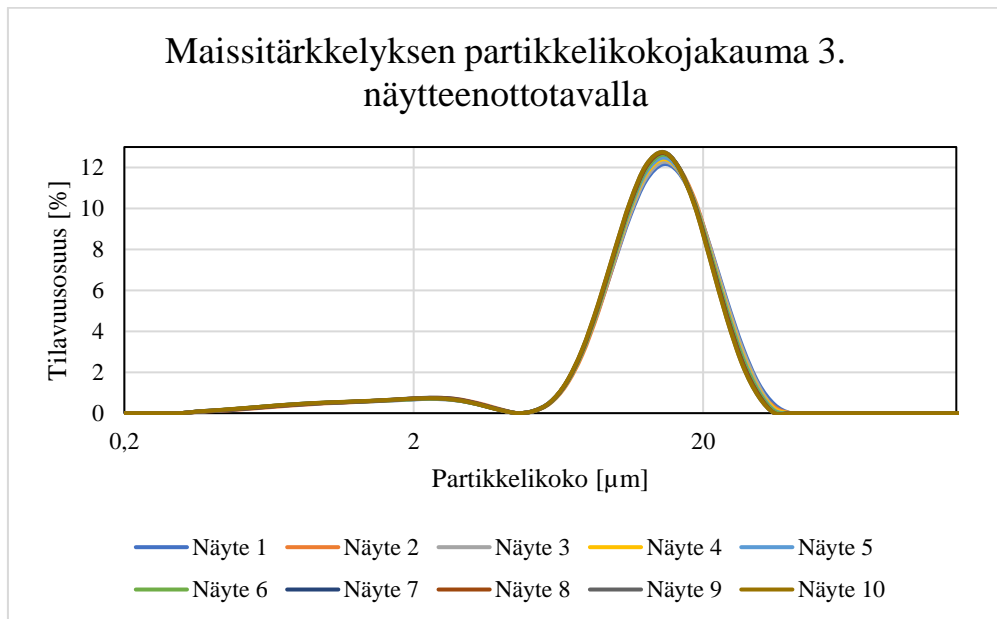
### 6.1.6 Maissitärkkelys

Maissitärkkelystä analysoitaessa saatiin todella samankaltaisia tuloksia näytteenottotavasta riippumatta. Kaikista eniten hajontaa muodostui, kun näyte otettiin pipetillä suoraan sekoitimesta, mutta hajonta oli silti melko vähäistä. Vähiten hajontaa muodostui puolestaan ensimmäisellä näytteenottotavalla, kun kuiva jauhe saatettiin analysaattorille. Kuvassa 13 on esitetty ensimmäisellä ja toisella näytteenottotavalla saadut partikkelikokojakaumat.



Kuva 13. Maissitärkkelyksen tuloksista piirretyt partikkelikokokuvaajat ensimmäisellä ja toisella näytteenottotavalla.

Ensimmäisellä näytteenottotavalla saatiin huomioitua muita tapoja paremmin 100 mikrometrin kohdalle osuneet partikkelit. Toisessa näytteenottotavassa olisi ollut kuvaajan mukaan vain yhdessä näytteessä sadan mikrometrin kokoisia partikkeleita. Toisella ja kolmannella näytteenottotavalla muodostuva korkein piikki oli kapeampi ja korkeampi kuin suoraan kuivaa näytettä analysoitaessa. Kolmannen näytteenottotavan kuvaajassa kyseinen piikki sai lähes arvon 13. Sen sijaan ensimmäisessä näytteenottotavassa arvo oli vain hieman yli 10. Kuvassa 14 on esitetty partikkelikokojakauma, kun näyte analysoitiin purkin kautta.



Kuva 14. Partikkelikokojakauma, kun maissitärkkelysnäyte otettiin suuren ruiskun avulla sekoittimesta purkkiin ja pipetoitiin siitä analyysilaitteistoon.

Maissitärkkelyksen tuloksista voitiin todeta, että edustavimmat tulokset saatiin ensimmäisellä näytteenottotavalla. Suoraan kuivaa näytettä analysoidessa, huomioi näytteenottotapa parhaiten pienemmät ja 100 mikrometrin kohdalle osuneet partikkelit. Muissa näytteenottotavoissa parhaiten esiin nousi hieman alle 20 mikrometrin kokoiset partikkelit. Toisessa ja kolmannessa näytteenottotavassa huomattiin, että korkeimmat piikit terävöityivät ja olivat korkeampia kuin ensimmäisen näytteenottotavan tapauksessa.

## 6.2 Kumulatiivisten partikkelikokojen ja tilavuusjakaumien keskiarvojen keskihajonnat

Keskihajonnalla tutkitaan mittapisteiden hajontaa keskiarvosta kumpaankin suuntaan eli sitä, kuinka paljon suurempia ja pienempiä arvot keskimäärin ovat. Keskihajonta saadaan laskettua yhtälön 4 avulla.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{kesk})^2}{n}} \quad (4)$$

jossa  $x_i$  on yksittäisen mittauspisteen arvo,  $x_{kesk}$  on mittausten keskiarvo ja  $n$  on mittausten lukumäärä.

Lasketaan keskihajontojen avulla kullekin materiaalille suhteelliset keskihajonnat. Suhteelliset keskihajonnat eli RSD:t saadaan laskettua yhtälön 5 avulla.

$$RSD = \frac{s}{x_{kesk}} \cdot 100 \quad (5)$$

Taulukossa 2 on esitetty analyysilaitteiston antamat D(90), D(50) ja D(10) arvojen suhteelliset keskihajonnat. Arvot on ilmoitettu jokaiselle materiaalille ja näytteenottotavalle.

Taulukko 2. Materiaalien kumulatiivisten partikkelikokojen suhteelliset keskihajonnat jokaisella näytteenottotavalla prosentteina ilmoitettuna.

| Materiaali              | Näytteenottotapa 1 |       |       | Näytteenottotapa 2 |       |       | Näytteenottotapa 3 |       |       |
|-------------------------|--------------------|-------|-------|--------------------|-------|-------|--------------------|-------|-------|
|                         | D(10)              | D(50) | D(90) | D(10)              | D(50) | D(90) | D(10)              | D(50) | D(90) |
| <b>Kvartsi</b>          | 10,3               | 4,9   | 3,9   | 5,4                | 4,0   | 3,0   | 3,5                | 1,9   | 2,2   |
| <b>Kalkkikivi</b>       | 3,8                | 9,0   | 4,6   | 22,1               | 21,0  | 14,8  | 35,4               | 35,9  | 19,6  |
| <b>Magnetiitti</b>      | 1,4                | 2,1   | 1,6   | 1,3                | 3,2   | 2,8   | 3,1                | 8,0   | 7,6   |
| <b>Hematiitti</b>       | 8,6                | 1,9   | 2,2   | 20,6               | 10,6  | 4,0   | 11,2               | 18,7  | 6,7   |
| <b>Kalsiitti</b>        | 1,9                | 2,7   | 2,6   | 1,8                | 1,1   | 1,9   | 0,5                | 1,2   | 1,7   |
| <b>Maissi-tärkkelys</b> | 2,4                | 0,8   | 1,8   | 2,2                | 2,1   | 4,2   | 1,0                | 0,9   | 1,8   |

Kuten Taulukosta 2 voidaan havaita, eniten hajontaa muodostui kalkkikivi- ja hematiitinäytteiden kohdalla. Kalkkikiven mittausten haasteellisuuden vuoksi voidaan todeta, että tulokset olivat ennakoitavissa. Kalkkikiven suurin hajonta saatiin kolmannen näytteenottotavan D(10) -arvolle. Hematiitille suurimmat suhteelliset keskihajonnat muodostuivat puolestaan toisella näytteenottotavalla varsinkin D(10) ja D(50) tutkittaessa. D(10) arvon suhteellisen keskihajonnan arvo nousi kyseisellä näytteenottotavalla jopa 20,6 %. Tutkitaan lisäksi tilavuusjakaumien keskiarvojen suhteellista keskihajontaa. Nämä arvot on esitetty alla olevassa Taulukossa 3.

Taulukko 3. Tilavuusjakaumien keskiarvojen suhteelliset keskihajonnat esitettynä prosentteina jokaiselle materiaalille käytetyillä näytteenottotavoilla.

|                 | Näytteenotto-<br>tapa 1 |        | Näytteenotto-<br>tapa 2 |        | Näytteenotto-<br>tapa 3 |        |
|-----------------|-------------------------|--------|-------------------------|--------|-------------------------|--------|
|                 | D[4;3]                  | D[3;2] | D[4;3]                  | D[3;2] | D[4;3]                  | D[3;2] |
| Materiaali      | D[4;3]                  | D[3;2] | D[4;3]                  | D[3;2] | D[4;3]                  | D[3;2] |
| Kvartsi         | 5,5                     | 12,9   | 3,9                     | 37,0   | 2,4                     | 40,7   |
| Kalkkikivi      | 5,7                     | 4,2    | 16,4                    | 15,8   | 24,3                    | 25,6   |
| Magneetiitti    | 1,6                     | 1,5    | 2,9                     | 1,6    | 7,9                     | 4,5    |
| Hematiitti      | 1,7                     | 5,9    | 5,5                     | 15,1   | 9,3                     | 8,2    |
| Kalsiitti       | 49,0                    | 2,4    | 36,1                    | 1,3    | 2,5                     | 0,7    |
| Maissitärkkelys | 2,1                     | 1,1    | 3,5                     | 2,1    | 1,4                     | 1,6    |

Kaikista korkein suhteellisen keskihajonnan arvo saadaan kalsiitin D[4;3] -arvolle ensimmäisellä näytteenottotavalla. Arvoksi saadaan tällä tavalla 49 %. Kyseinen arvo on kalsiitille korkea myös toisella näytteenottotavalla, jolloin arvo on 36,1 %. Toiseksi korkein arvo saadaan kvartsin D[3;2] -arvolle kolmannella näytteenottotavalla. Näin ollen voidaan huomata, että tilavuusjakaumien keskiarvojen suhteelliset keskihajonnat eroavat paljon kumulatiivisten partikkelikokojen suhteellisista keskiarvoista.

### 6.3 Parhaan näytteenottotavan valinta

Laskettuja suhteellisia keskihajontoja sekä materiaalien mittaustuloksia hyödyntäen voidaan päätellä kullekin materiaalille paras näytteenottotapa. Hematiitille ja magneetiitille saatavien kuvaajien perusteella toinen näytteenottotapa voisi olla tiheille näytteille kaikista paras. Keskihajontoja vertailemalla huomataan kuitenkin, että pienimmät suhteelliset keskihajonnat saadaan magneetiitille ja hematiitille ensimmäisellä näytteenottotavalla. Ensimmäinen näytteenottotapa ei kuitenkaan varsinkaan hematiitin tapauksessa huomioi pieniä partikkeleita yhtä hyvin kuin toinen näytteenottotapa. Parhaat näytteenottotavat kullekin materiaalille on esitetty Taulukossa 4.

Taulukko 4. Materiaalien tiheydet ja tulosten perusteella arvioidut parhaat näytteenottotavat.

| <b>Materiaali</b> | <b>Tiheys [kg/m<sup>3</sup>]</b> | <b>Paras näytteenottotapa</b> |
|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| Maissitärkkelys   | 1478                             | 1                             |
| Kvartsi           | 2650                             | 3                             |
| Kalkkikivi        | 2700                             | 1                             |
| Kalsiitti         | 2709                             | Ei tiedossa                   |
| Magneetti         | 4800                             | 2                             |
| Hematiitti        | 5100                             | 2                             |

Tämän tutkimuksen perusteella voitaisiin olettaa tiheyden vaikuttavan parhaan näytteenottotavan valintaan Taulukon 4 osoittamalla tavalla. Muutaman näytteen kanssa huomattiin kuitenkin, että parhaan näytteenottotavan valinta voi olla haastavaa tai joissain tapauksissa jopa mahdotonta. Tutkimuksen tulosten perusteella parasta näytteenottotapaa ei siis voida aina valita, joten aiheesta tarvitaan lisätutkimusta. Toistojen määrän kasvattaminen olisi voinut olla ratkaisu epäselvissä tapauksissa.

## 7 Virheen määrittäminen sekä virhelähteet

Luvussa käsitellään laboratoriotyöskentelystä sekä laitteiston laskentatavasta aiheutuvat virheet. Virhelähteitä on useita ja ne liittyvät niin käytettyjen laitteistojen puhtauteen kuin laskennassa käytettyihin oletuksiin.

### 7.1 Laboratoriotyöskentelystä aiheutuvat virheet

Tutkimuksessa saattoi piillä ongelmia. Virheitä saattoi syntyä siten, että näytteet olivat joko epätavallisen hyvin sekoittuneita tai vaihtoehtoisesti luokittuneina säilytysastiassaan. Mittauksissa saatettiin saada hyvin sekoittuneista näytteistä tuloksia, jotka vaikuttivat liian hyviltä. Voikin olla niin, että kaikissa tapauksissa suoraan kiinteän näytteen analysoiminen ei ole paras keino, vaikka tässä tutkimuksessa tulokset niin antaisivat olettaa. Tutkimuksessa saattoi tapahtua niinkin, että kuiva näyte luokittui eli suuret partikkelit olivat esimerkiksi näyteastian pohjalla ja pienemmät sen pinnalla. Tällöin osa tuloksista voisi vaikuttaa tasaiselta, mutta näytteen sekoittamisen jälkeen saataisiin erilaisia tuloksia. Voi käydä niinkin, että purkin kautta lietenäytteitä analysoitaessa suurimmat partikkelit ehtivät laskeutua ennen kuin näytteenotto ehditään suorittaa. Tällöin suurten partikkelien päätyminen mittaustulokseen oli todennäköisempää, jos näyte otettiin purkin pohjalta ja epätodennäköisempää, mikäli näyte pipetoitiin lietteen pinnalta. Sillä miten mittaukset suoritettiin, olikin suuri merkitys siihen, millaisia partikkelikokojakaumia kolmannella näytteenottotavalla saatiin.

Varsinkin hematitiittia analysoitaessa voitiin huomata värjäytymien muodostuminen laitteiston putkiin. Myös muut laitteiston osat saattoivat analyysin aikana likaantua merkittävästi. Tämä puolestaan vaikuttaa laitteistolla saataviin tuloksiin. Laitteiston linssi puhdistettiin kolmesti mittausten tekemisen välissä, mutta esimerkiksi edellä mainittuja letkuja, joissa näyte virtaa, ei puhdistettu. Myös muiden laboratoriossa käytettyjen välineiden, kuten ruiskun ja sekoittimen likaantuminen ovat voineet vaikuttaa tuloksiin. Välineitä puhdistettiin säännöllisesti, mutta varsinkin ruiskun puhdistamisessa oli haasteita värjäävien näytteiden käsittelyn jälkeen.

## 7.2 Laitteiston laskentatavasta aiheutuvat virheet

Partikkelien muodoista voi aiheutua virhettä partikkelikokoanalyysissä, kun partikkelien kokojen laskemiseen käytetään Fraunhoferin teoriaa (Mühlenweg et al. 1998). Laserdiffraktiossa laite ei myöskään pysty huomioimaan partikkelien muotoa, kun mittauksen pohjana käytetään Fraunhoferin sirontateoriaa. Laitteisto olettaa kaikki partikkelit pallomaisiksi kappaleiksi. Tällöin esimerkiksi pitkä, mutta kapea kappale voidaan luokitella joko sen kokoa huomattavasti pienemmäksi tai suuremmaksi riippuen siitä, miten päin se päätyy analysaattoriin.

## 8 Johtopäätökset

Taulukossa 4 esitettiin käytettyjen näytejauheiden tiheydet sekä tutkimuksen perusteella arvioidut parhaat näytteenottotavat kullekin materiaalille. Tämän tutkimuksen perusteella voidaan olettaa, että paras näytteenottotapa tiheimmille näytteille eli hematitille ja magnetiitille on suoraan sekoitussäiliöstä näytteen ottaminen. Materiaaleille, joilla tiheys oli 1478–2700 kg/m<sup>3</sup> ei voida nähdä suoraa korrelaatiota tiheyden ja parhaan näytteenottotavan välillä. Kalsiitin analysoimiseen parasta näytteenottotapaa ei voida tämän tutkimuksen tulosten perusteella arvioida.

Tutkimustulosten perusteella todetaan, että partikkelien muotoa tulisi tutkia laajemmin kuin tässä tutkimuksessa oli mahdollista tehdä. Teoria viittaa siihen, että esimerkiksi muodolla voi olla saataviin tuloksiin suuria vaikutuksia. Lisäksi huomattiin, että varsinkin kalsiitin tuloksia tarkasteltaessa kymmenen näytteen ottaminen kullakin näytteenottotavalla ei välttämättä riittänyt pätevien johtopäätösten tekemiseen. Jotta kalsiitin käyttäytymistä ja parhaan näytteenottotavan arviointia voisi tehdä, olisi hyvä suorittaa myös muunlaisia mittauksia esimerkiksi kuvantamiseen liittyvien menetelmien avulla. Lisäksi sekoitusnopeuteen tulisi kiinnittää lisähuomiota tutkimuksia tehtäessä.

Tutkimusta voisi jatkaa valitsemalla lisää näytteitä, joiden tiheydet eroavat tässä tutkimuksessa tarkasteltujen näytejauheiden tiheyksistä. Näin tekemällä saataisiin enemmän dataa siitä vaikuttaako jauheiden tiheys tämän tutkimuksen johtopäätösten mukaisesti. Myös toistojen määrää kasvattamalla voitaisiin pienentää satunnaista virhettä.



## Lähteet

- Allen, T. 1975. *Particle size measurement*. 2. painos. Lontoo: Chapman and Hall.
- Bernhardt, Claus. 1994. *Particle Size Analysis: Classification and Sedimentation Methods*. Lontoo: Chapman & Hall.
- Boutier, A. 2012. *Laser Velocimetry in Fluid Mechanics*. United States: John Wiley & Sons, Incorporated, pp. 283–303
- Chhabra, R., & Basavaraj, G. 2019. *Coulson and Richardson's Chemical Engineering, Volume 2A - Particulate Systems and Particle Technology*. 6. painos. Saint Louis: Elsevier.
- Chisholm, N., Legendre, D., Lauga, E. & Khair, A. 2016. A squirmer across Reynolds numbers. *Journal of Fluid Mechanics*. 796, pp. 233-256.
- Crittenden, J., Borchardt, J. & Montgomery, W. 2012. *MWH's Water Treatment Principles and Design*. 3. painos. Hoboken: John Wiley & Sons.
- de Haan, A. & Bosch, H. 2013. *Industrial Separation Processes - Fundamentals*. Berlin/Boston: De Gruyter.
- Di Stefano, C., Ferro, V. & Mirabile S. 2010. Comparison Between Grain-Size Analyses Using Laser Diffraction and Sedimentation Methods. *Biosystems engineering* 106(2), pp. 205–215.
- Gottschalk, N., Reuter, L., Zindler, S., Föste, H., Augustin, W. & Scholl, S. 2019. Determination of Cleaning Mechanisms by Measuring Particle Size Distributions. *Food and bioproducts processing* 113, pp. 77–85
- Gupta, A. & Yan, D. 2006. *Mineral Processing Design and Operation an Introduction*. Amsterdam: Elsevier.
- Hall, C. and Hamilton, A. 2016, Porosities of building limestones: using the solid density to assess data quality. *Materials and Structures* 49(10), pp. 3969-3979.
- Hapke, B. 2012. *Theory of Reflectance and Emittance Spectroscopy*. 2. painos. Cambridge: Cambridge University Press.

- Kamack, H. 1951. Particle Size Determination by Centrifugal Pipet Sedimentation. *Analytical Chemistry*. 23(6), pp. 844-850.
- Kamal, A., Emam, A. & Hazem, M. 2020. Geotechnical Properties of Lower Eocene Limestones, Sinn El-Kaddab Plateau, Southwest of Aswan, Egypt. *Arabian journal of geosciences* 13(7).
- Keck, C., & Müller, R. 2008. Size Analysis of Submicron Particles by Laser Diffractometry—90% of the Published Measurements Are False. *International journal of pharmaceuticals* 355(1), pp. 150–163.
- Kelly, R., DiSante, K., Stranzl, E., Kazanjian, J., Bowen, P., Matsuyama, T. & Gabas, N. 2006. Graphical Comparison of Image Analysis and Laser Diffraction Particle Size Analysis Data Obtained From the Measurements of Nonspherical Particle Systems. *AAPS PharmSci-Tech*. 7(3), pp. 69-E106.
- Kiuru, M., Kohtamäki, J., Korhonen, M., Laukkanen, P., Nurmi, E. & Vähä-Heikkilä, K. 2021. *Vipu 4*. Otava. s.66.
- Kiuru, M., Kohtamäki, J., Korhonen, M., Laukkanen, P., Nurmi, E., Vähä-Heikkilä, K. Lugaasi, D. & Nuoramo, A. 2022. *Vipu 7*. Otava. s.41.
- Lavine, A., DeWitt, D., Incropera, F. & Bergman, T. 2017. *Incropera's Principles of Heat and Mass Transfer*. Global edition. Wiley.
- Li, H., Li, J., Bodyvomb, J. & Patience, G. 2019. EXPERIMENTAL METHODS IN CHEMICAL ENGINEERING: PARTICLE SIZE DISTRIBUTION BY LASER DIFFRACTION - PSD. *The Canadian Journal Of Chemical Engineering* 97(7), pp. 1961-2164.
- Malvern Panalytical. 2023. Mastersizer 3000. [Viitattu 20.2.2023] Saatavilla: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-3000>
- Mühlenweg, H. & Hirleman, E. 1998. Laser Diffraction Spectroscopy: Influence of Particle Shape and a Shape Adaptation Technique. *Particle & particle systems characterization* 15(4), pp. 163–169.

Papuga, K., Kaszubkiewicz, J. & Kawalko, D. Do We Have to Use Suspensions with Low Concentrations in Determination of Particle Size Distribution by Sedimentation Methods?. *Powder technology* 389, pp. 507–521.

Rhodes, M. 2008. *Introduction to Particle Technology*. 2. painos. Chichester: Wiley.

Roquette. 2023. MAIZE STARCH B Native Maize Starch. [Viitattu 12.4.2023] Saatavilla: <https://www.roquette.com/innovation-hub/pharma/product-profile-pages/maize-starch-b>

Sagehorn, H., List, J., Wiegand, T., Weichert, R. & Wriedt, T. 2001. Characterization of Airborne Fibers via Fraunhofer Theory: Examination of the Validity of Fraunhofer Theory Using the Exact Scattering Theory MMP. *Particle & particle systems characterization* 18(2), pp. 55–63.

Samal, S. 2020 Effect of Shape and Size of Filler Particle on the Aggregation and Sedimentation Behavior of the Polymer Composite. *Powder technology* 366, pp. 43–51.

Singh, R. & Heldman, D. 2014. *Introduction to Food Engineering*. 5. painos. Berliini: Elsevier Inc, pp. 65–209.

Stockham, J. & Fochtman, E. 1977. *Particle size analysis*. Ann Arbor: ANN ARBOR SCIENCE.

Sugasawa, H. and Yoshida, H. 2017. Estimation of Particle Size Distribution Using the Sedimentation Method Enhanced by Electrical-Potential. *Separation and purification technology* 187, pp. 193–198.

Svarovsky, L. 1977. *Solid-Liquid Separation*. 4. painos. Oxford: Butterworth-Heinemann. pp. 528-530.

Wendling, V., Gratiot, N., Legout, C., Droppo, I., Coulaud, C. & Mercier, B. 2015. Using an Optical Settling Column to Assess Suspension Characteristics Within the Free, Flocculation, and Hindered Settling Regimes. *Journal of soils and sediments* 15(9), pp. 1991–2003.

Witt, W. & Rüttele, S. 1996. Laser Diffraction – Unlimited?. *Particle & Particle Systems Characterization* 13(5), pp. 268-339.

Zdunkowski, W., Trautmann, T. & Bott, A. 2007. *Radiation in the Atmosphere: A Course in Theoretical Meteorology*. Cambridge: Cambridge University Press.

## Liitteet

Liite I Kvartsin partikkelikokojakaumat ja kumulatiiviset jakaumat (2 sivua)

Liite II Kalkkikiven partikkelikokojakaumat ja kumulatiiviset jakaumat (2 sivua)

Liite III Magnetiitin partikkelikokojakaumat ja kumulatiiviset jakaumat (2 sivua)

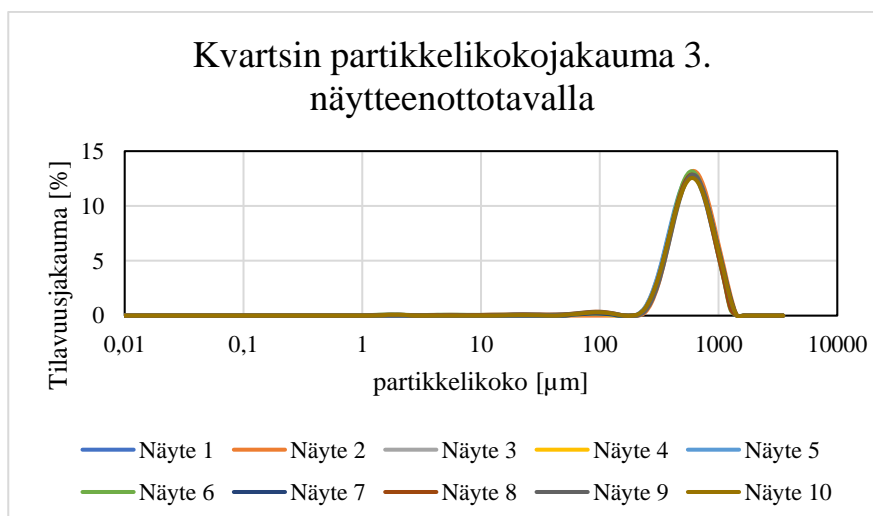
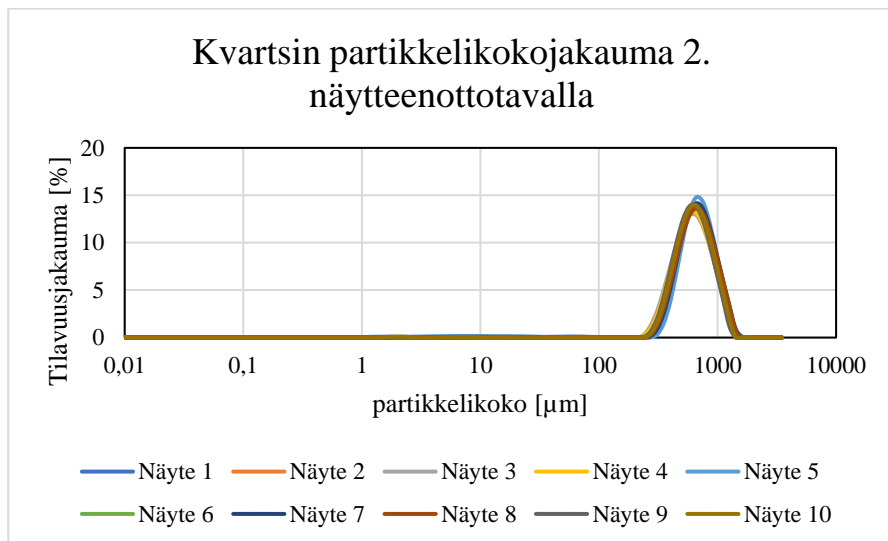
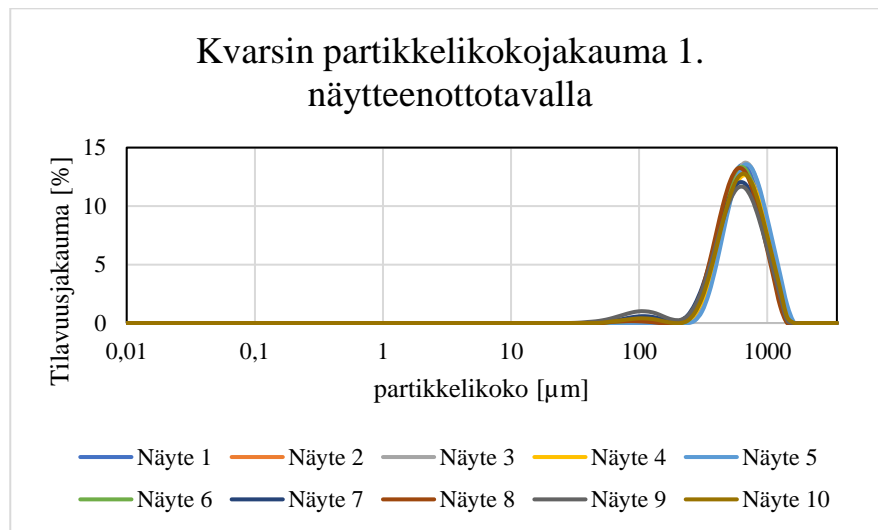
Liite IV Hematiitin partikkelikokojakaumat ja kumulatiiviset jakaumat (2 sivua)

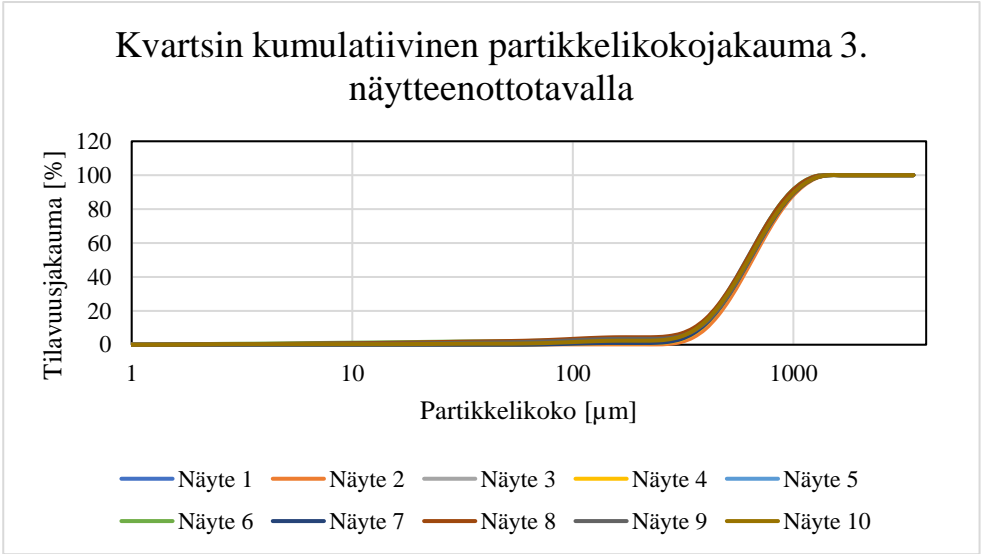
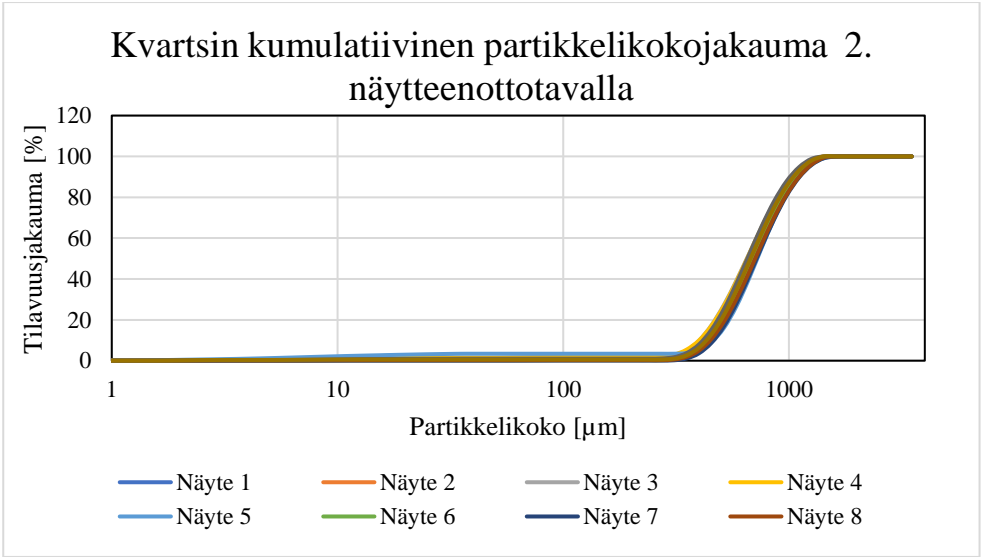
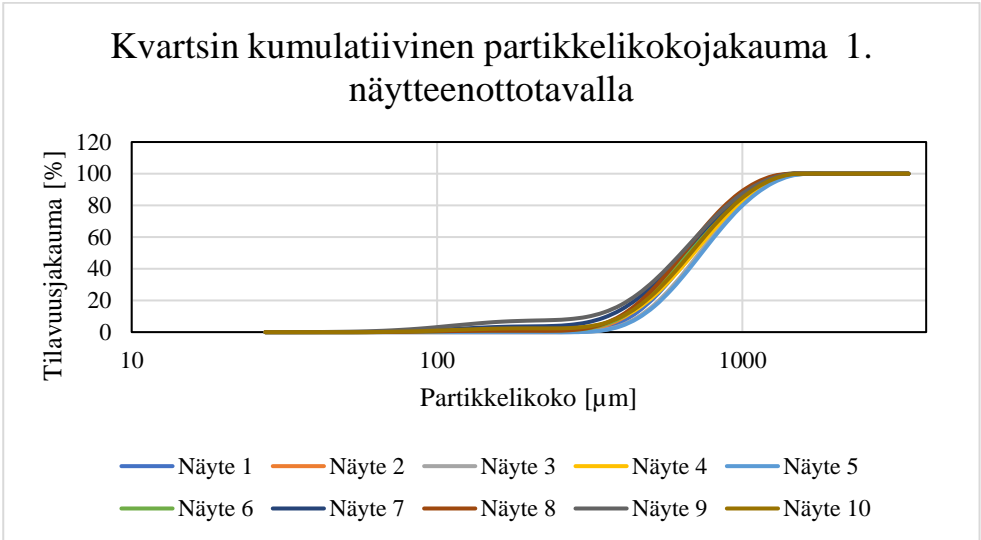
Liite V Kalsiitin partikkelikokojakaumat ja kumulatiiviset jakaumat (2 sivua)

Liite VI Maissitärkkelyksen partikkelikokojakaumat ja kumulatiiviset jakaumat (2 sivua)

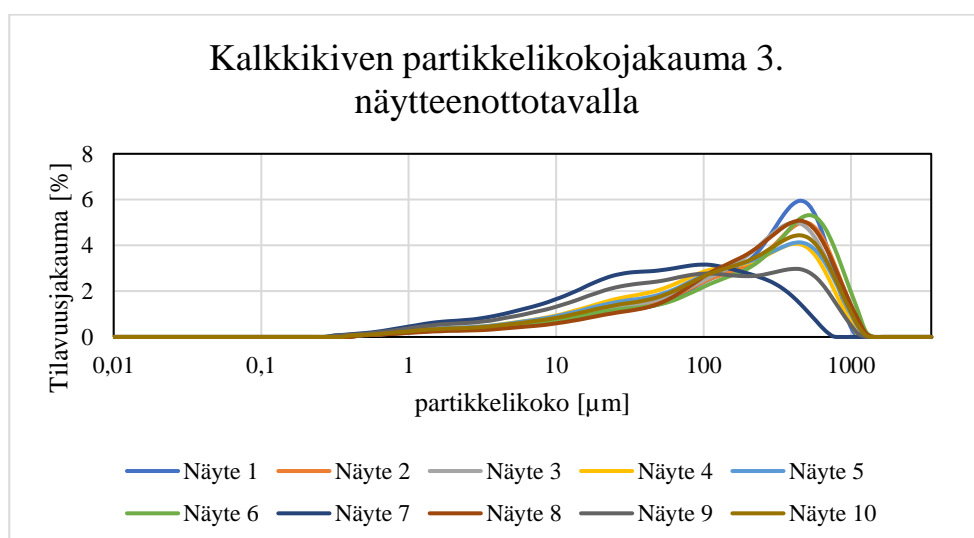
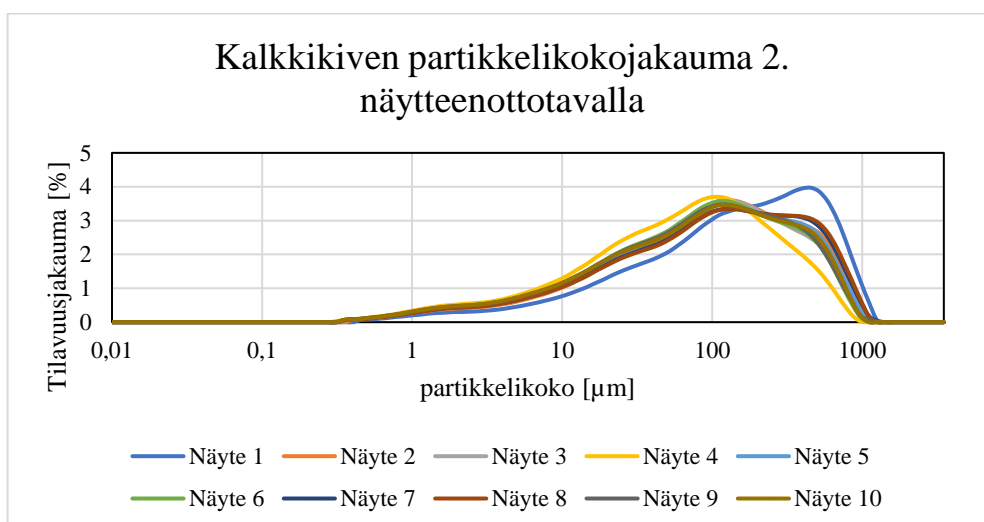
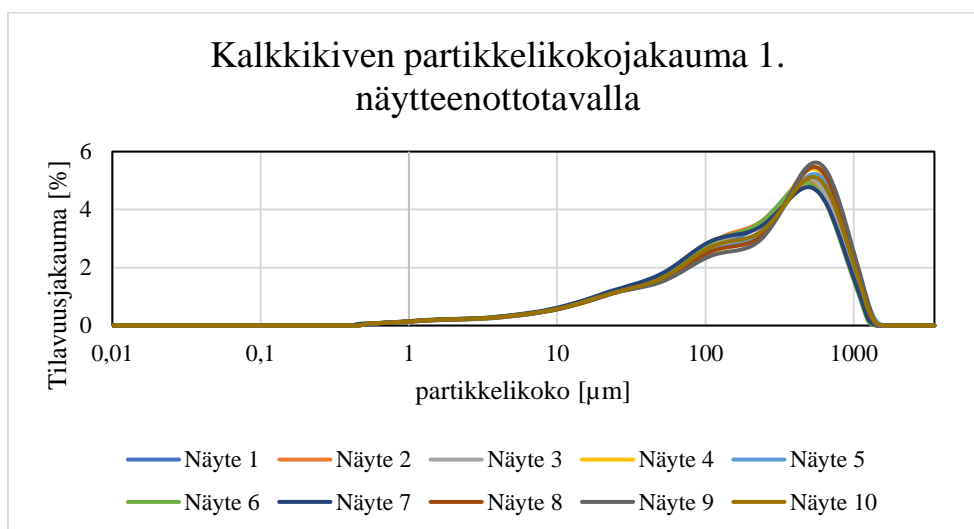
## Liite I

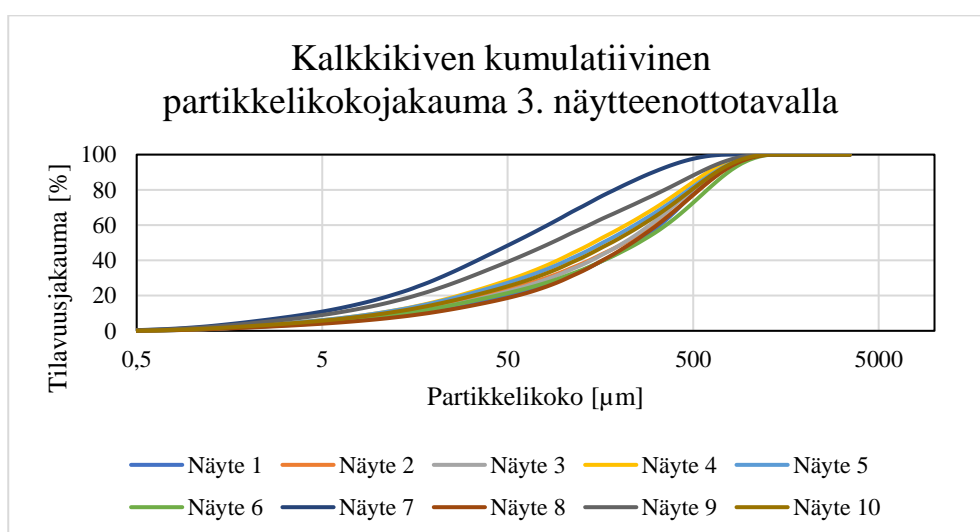
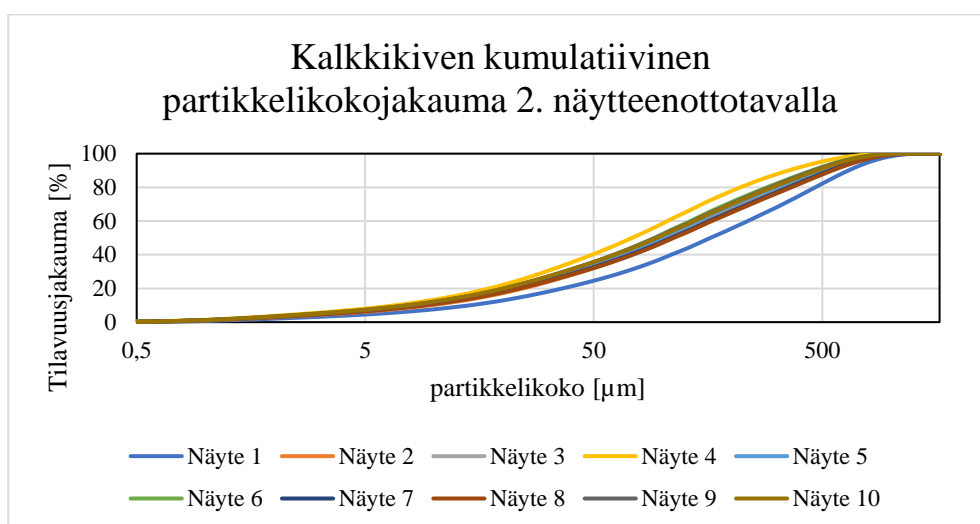
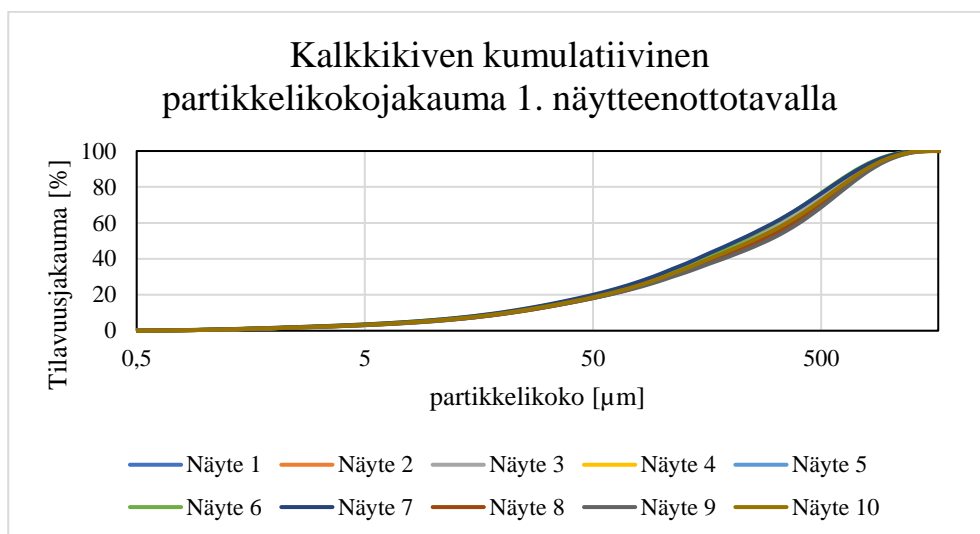
## Kvartsin partikkelikojakaumat ja kumulatiiviset jakaumat





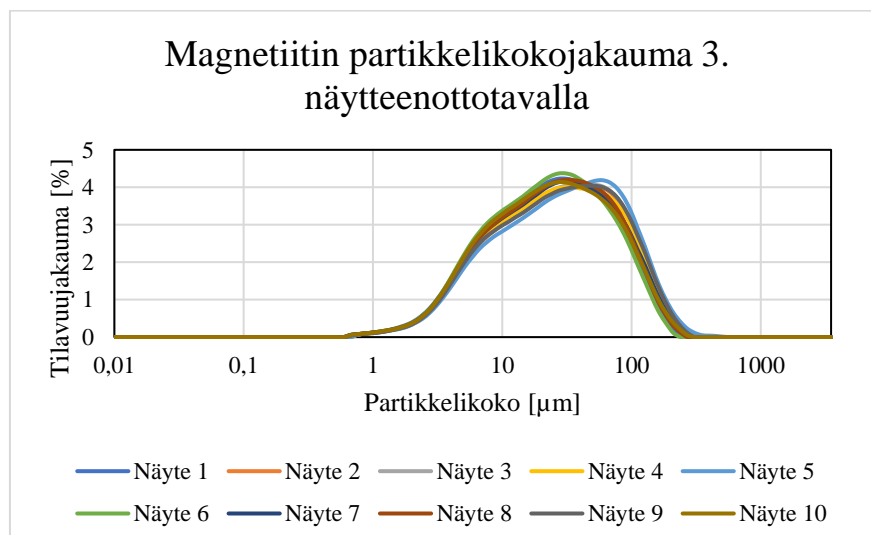
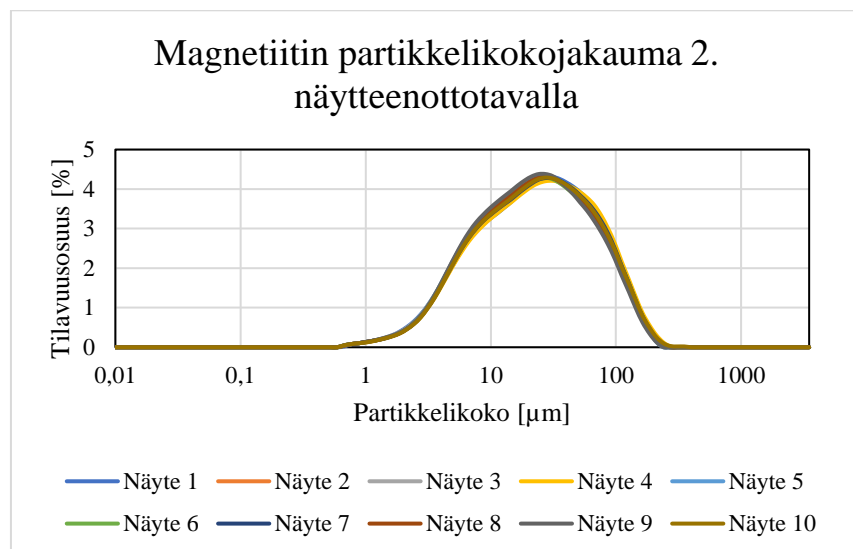
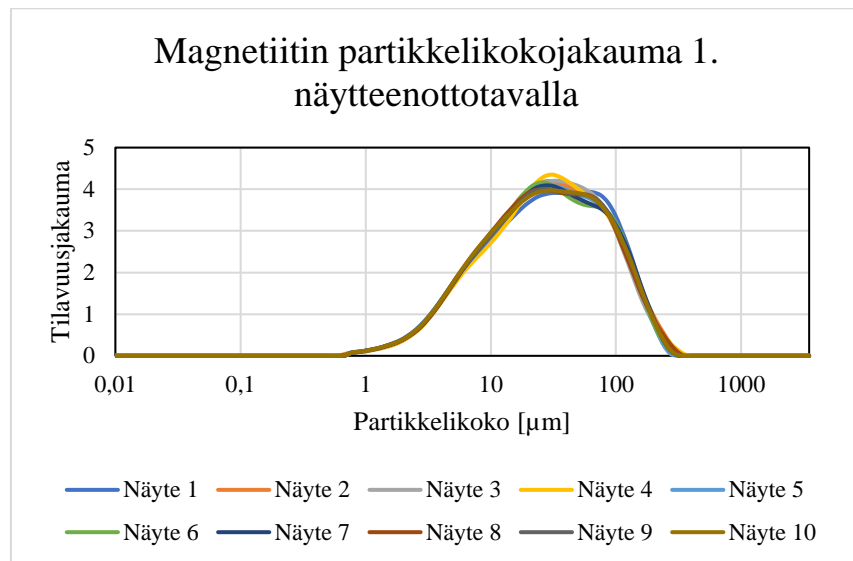
## Liite II Kalkkikiven partikkelikokojakaumat ja kumulatiiviset jakaumat

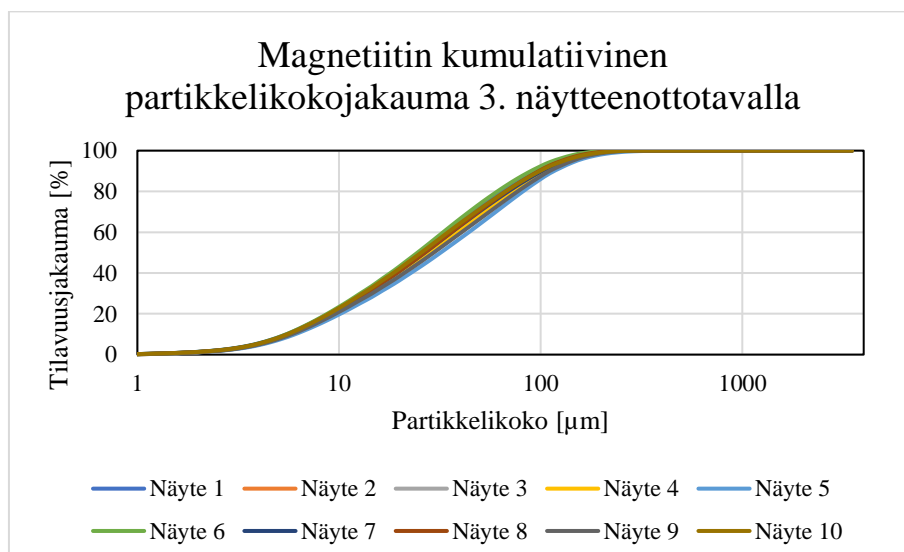
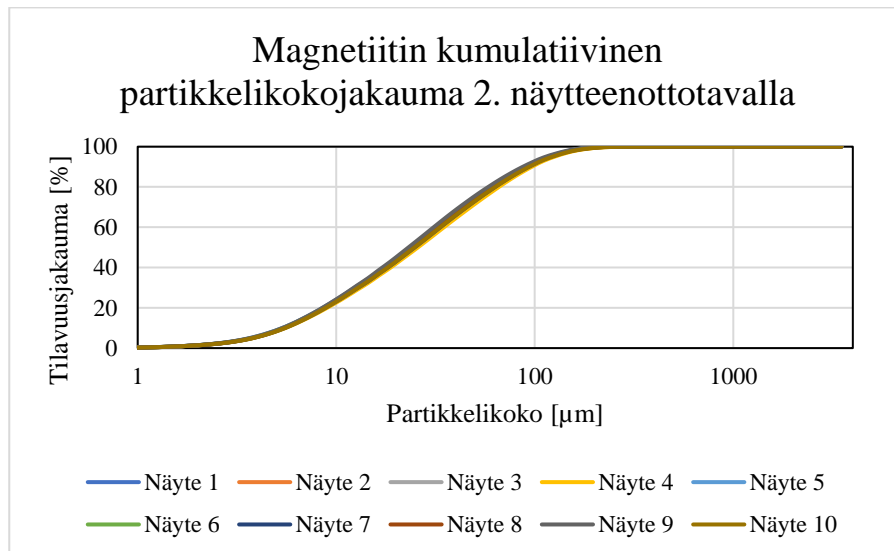
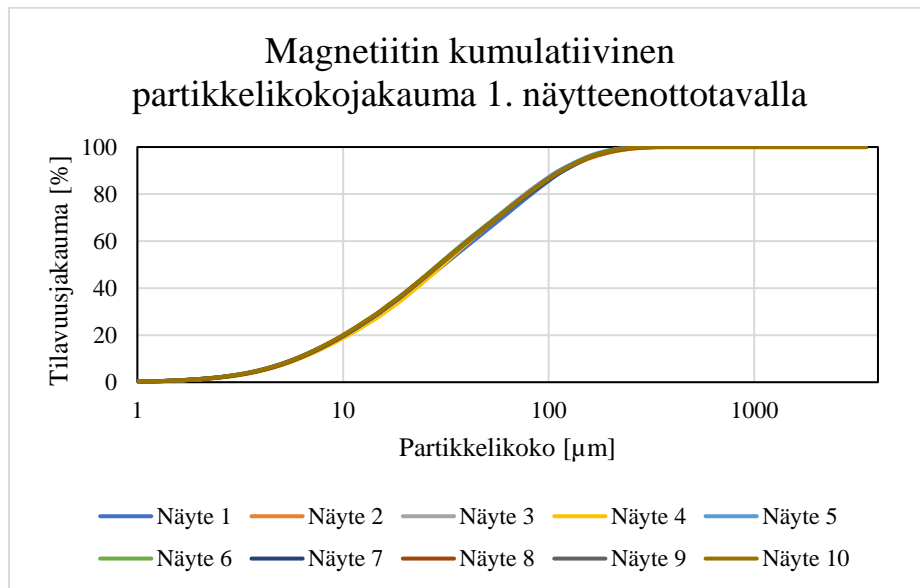




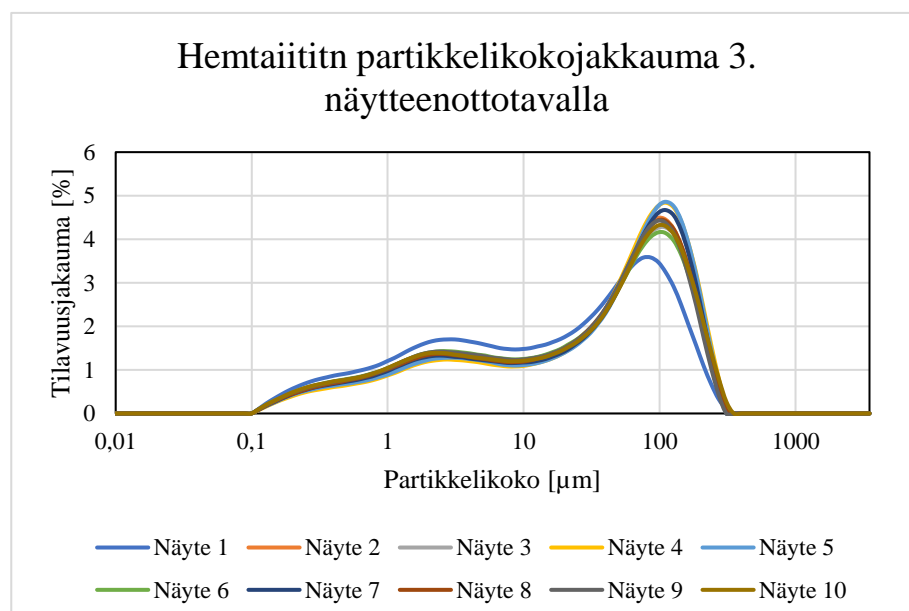
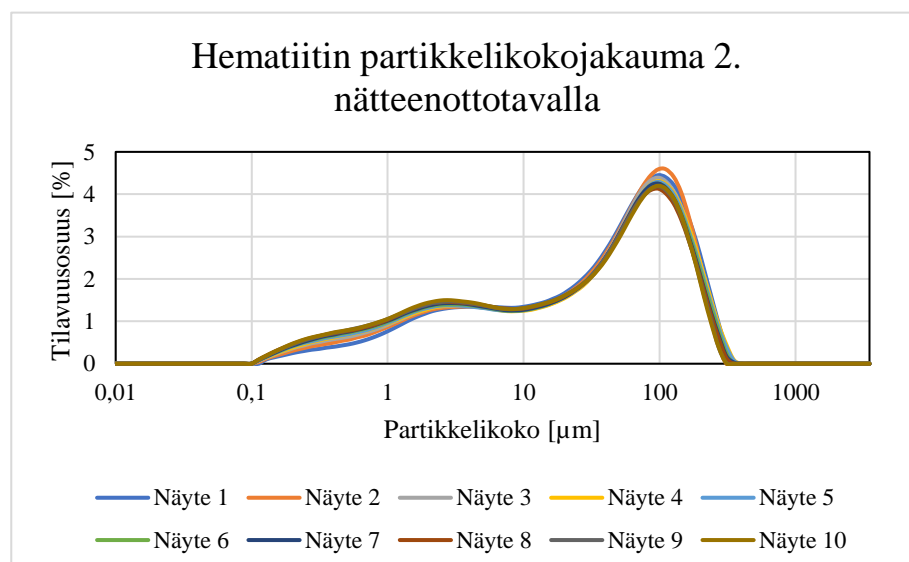
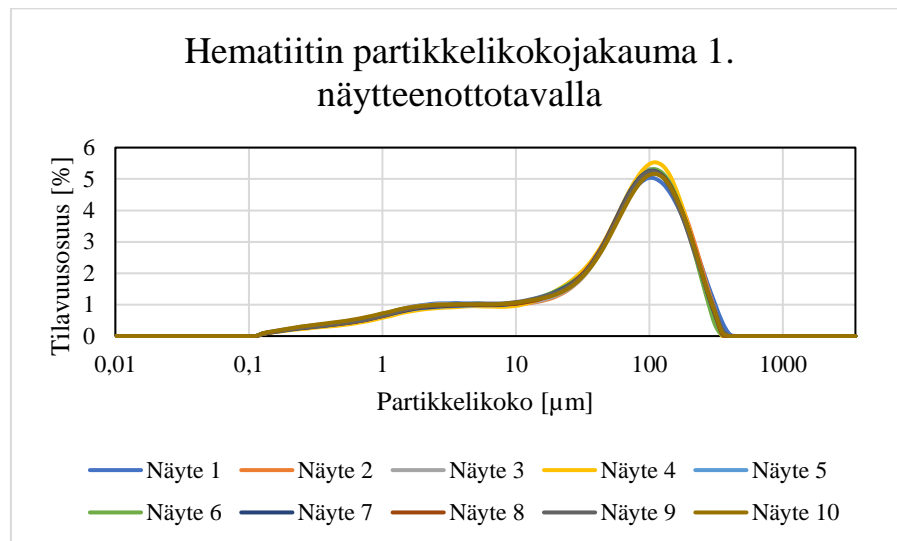


## Liite III Magnetiitin partikkelikokojakaumat ja kumulatiiviset jakaumat

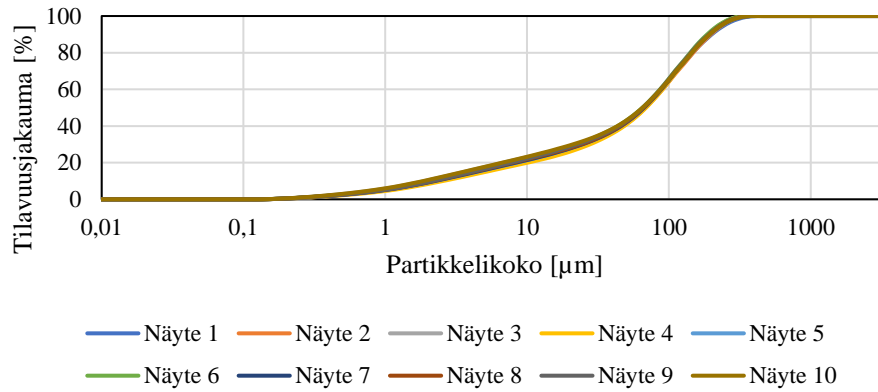




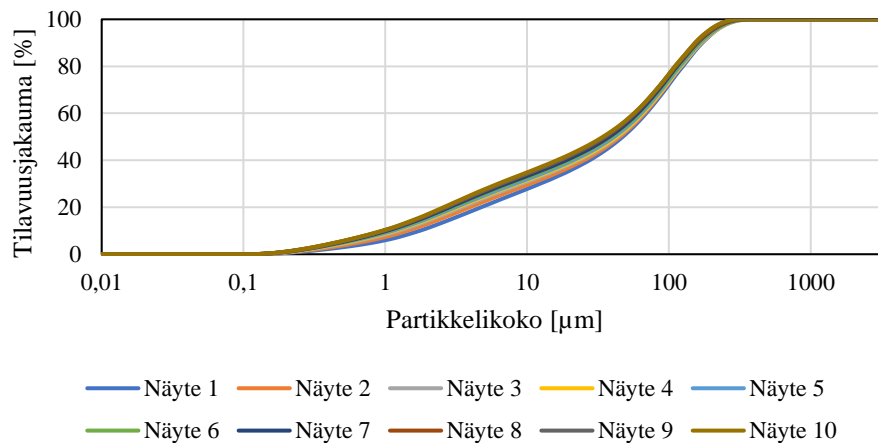
## Liite IV Hematiitin partikkelikokojakaumat ja kumulatiiviset jakaumat



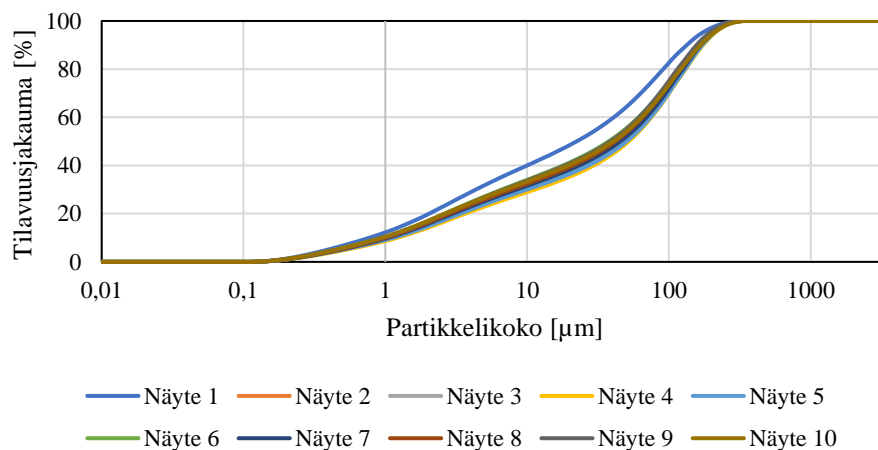
### Hematiitin kumulatiivinen partikkelikokojakauma 1. näytteenottotavalla



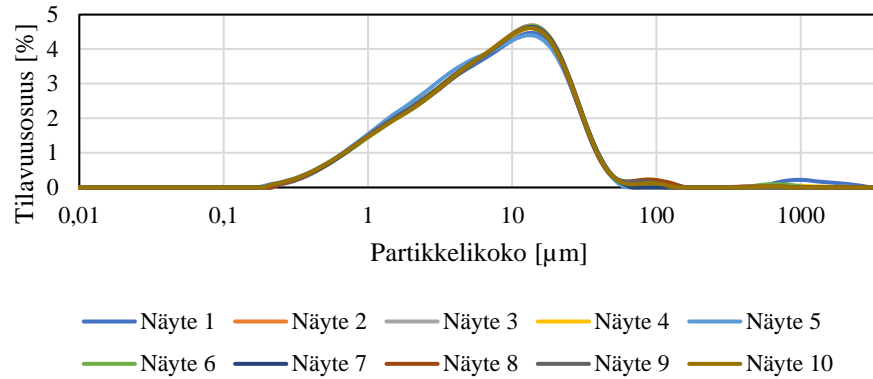
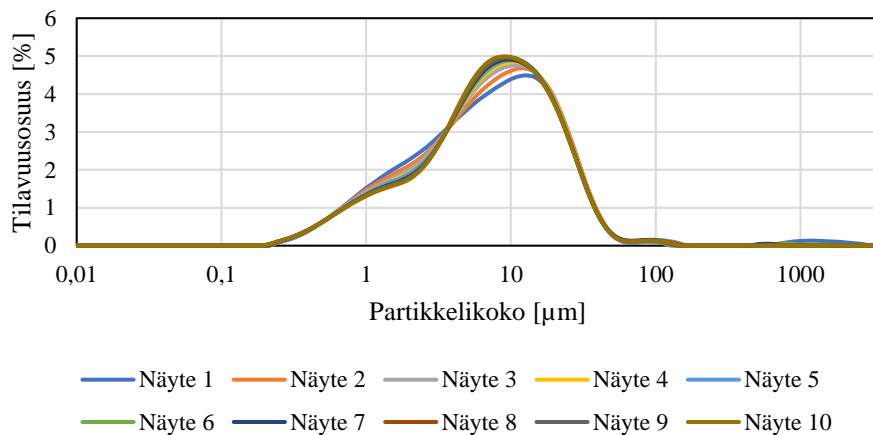
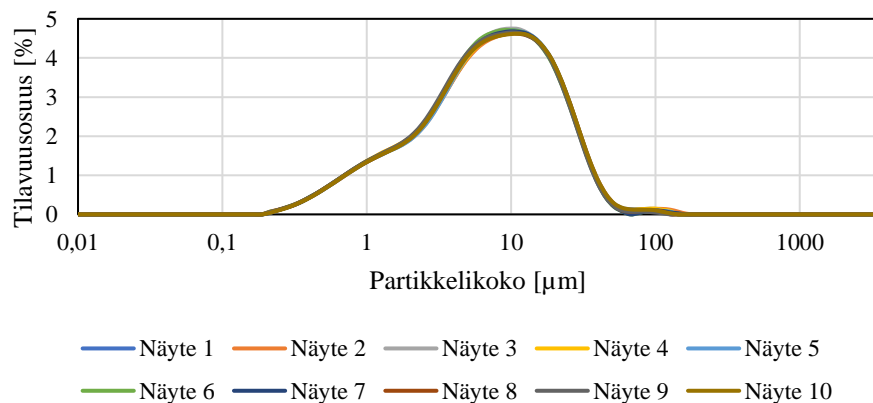
### Hematiitin kumulatiivinen partikkelikokojakauma 2. näytteenottotavalla

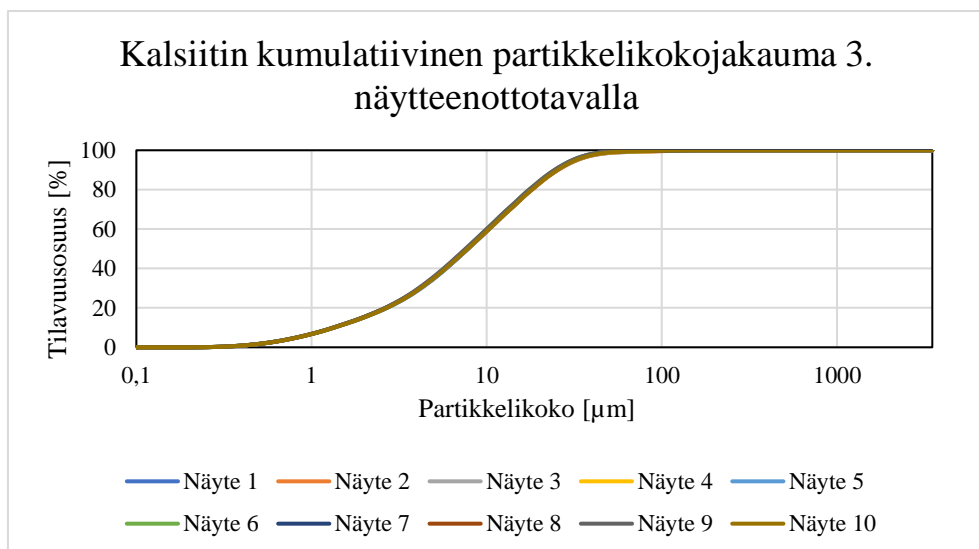
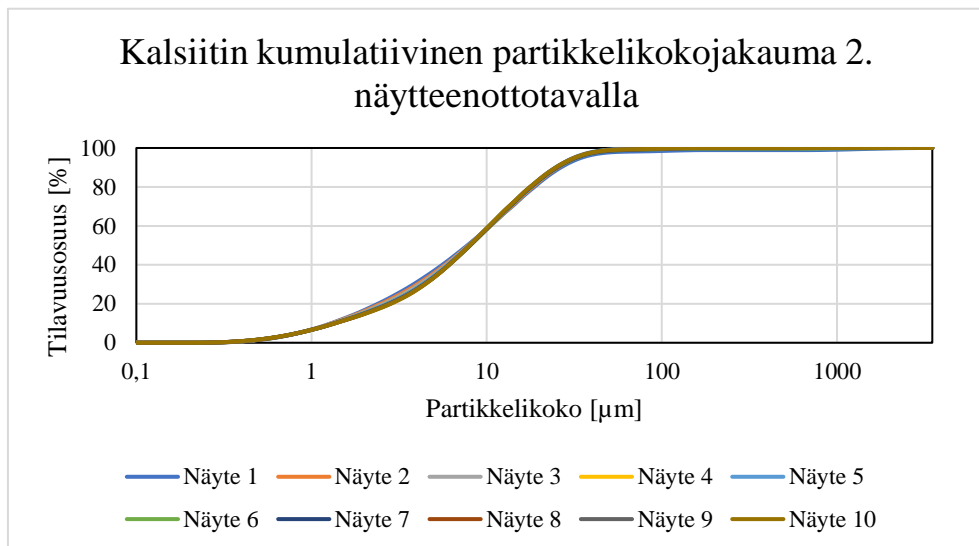
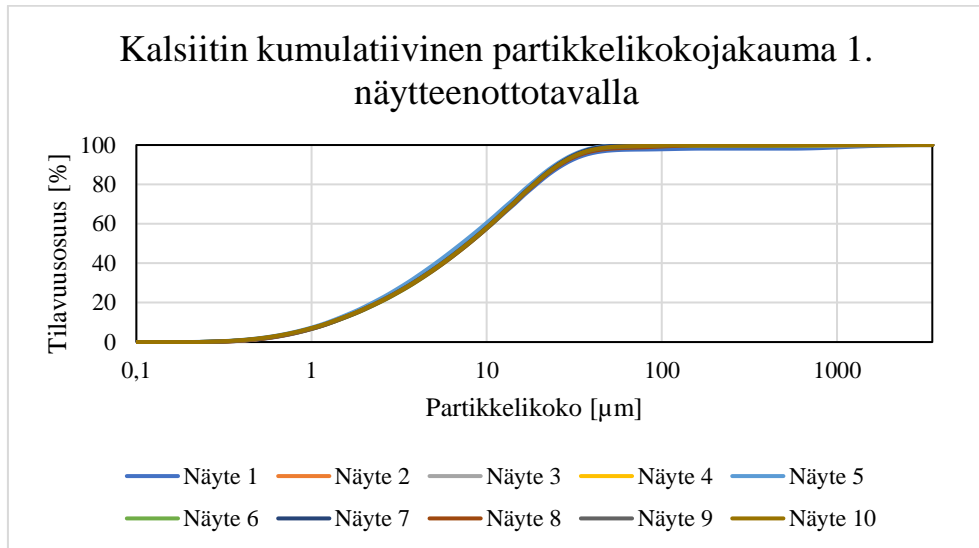


### Hematiitin kumulatiivinen partikkelikokojakauma 3. näytteenottotavalla

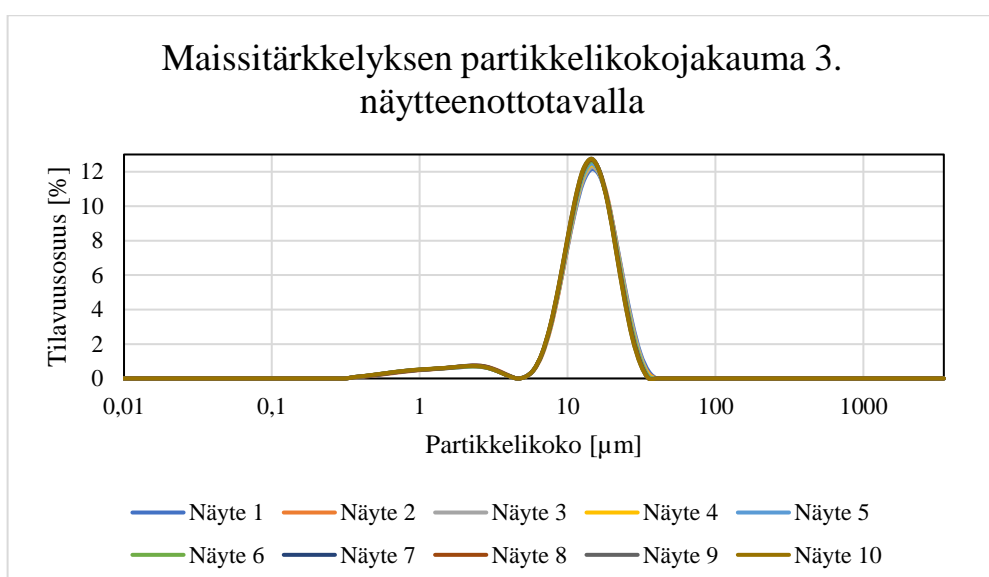
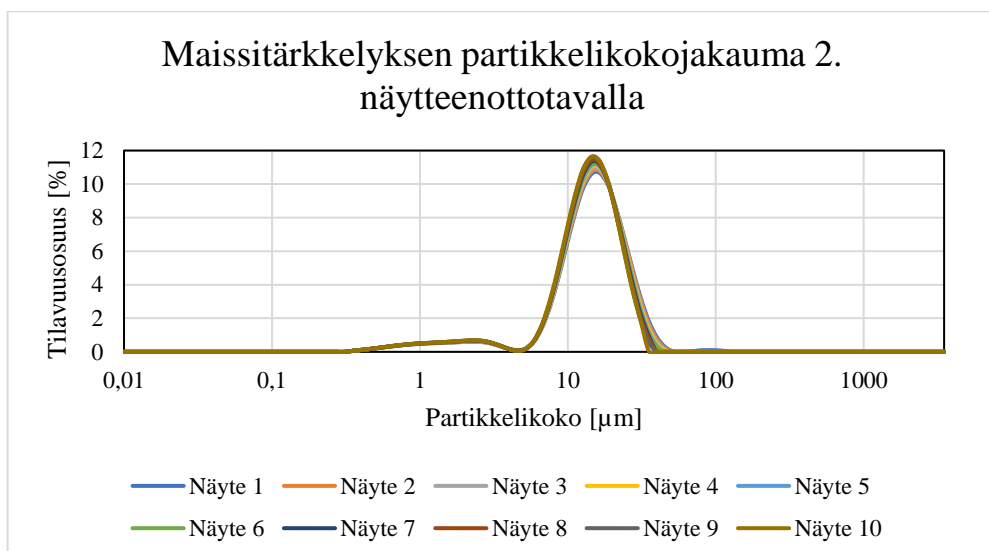
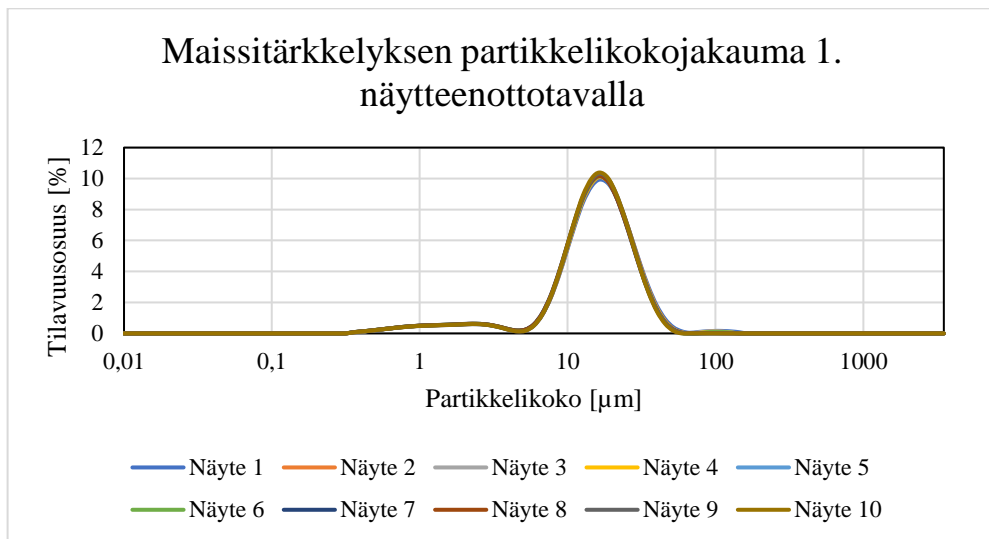


## Liite V Kalsiitin partikkelikokojakaumat ja kumulatiiviset jakaumat

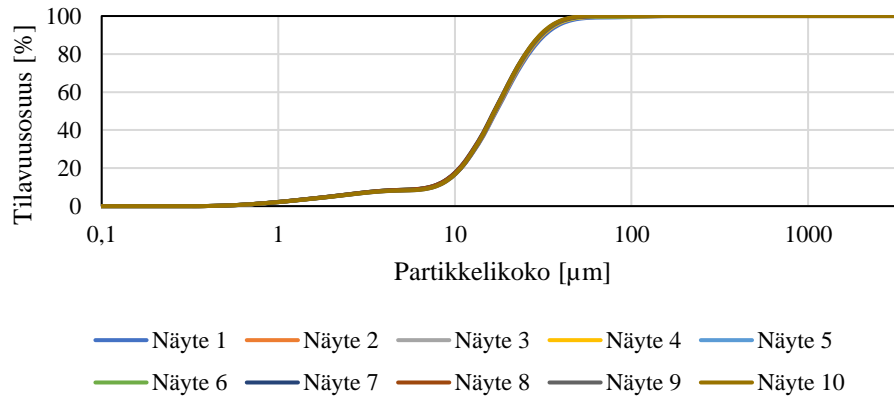
Kalsiitin partikkelikokojakauma 1.  
näytteenottotavallaKalsiitin partikkelikokojakauma 2.  
näytteenottotavallaKalsiitin partikkelikokojakauma 3.  
näytteenottotavalla



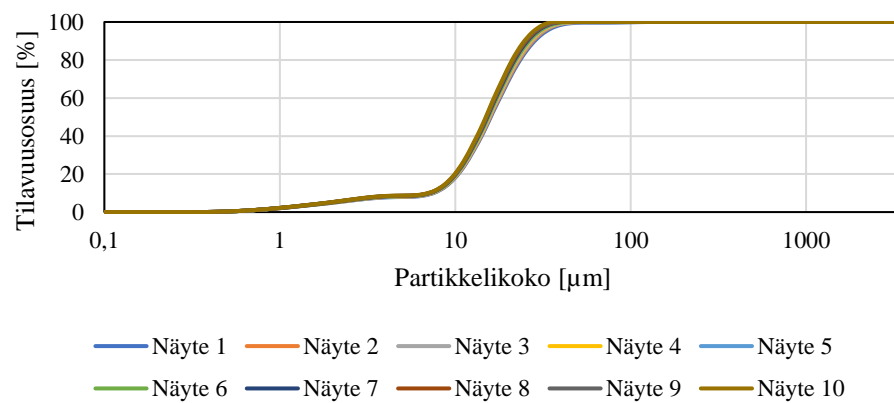
## Liite VI Maissitärkkelyksen partikkelikokojakaumat ja kumulatiiviset jakaumat



### Maissitärkkelyksen kumulatiivinen partikkelikojakauma 1. näytteenottotavalla



### Maissitärkkelyksen kumulatiivinen partikkelikojakauma 2. näytteenottotavalla



### Maissitärkkelyksen kumulatiivinen partikkelikojakauma 3. näytteenottotavalla

